CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

THIOLANNONES - 2

1961

Philippe RIOULT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0028

T H E S E S

Présentées

à la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

Philippe RIOULT

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès-Sciences

1ère Thèse - Contribution à l'étude des thiolannones-2.

2ème Thèse - Dérivés carbonylés du ferrocène.

Soutenues le

JURY - M.N.LOZAC'H, Doyen — Président

M.J.VIALLE — Examinateur

M.J.M.CONIA — Examinateur

M.A.THUILLIER — Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1961-1962

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique Rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de Conférences (Mathématiques)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)
MM.	BENOIT	Maître de Conférences (Physique)
	BOK	Maître de Conférences (Physique Appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de Conférences (Chimie)
	BOULLARD	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
Mme	BLANCHETON	Chargée d'Enseignement (Mathématiques)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés de Droit et des Sciences.

A Monsieur le Professeur

J. VIALLE

A ma famille

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Chimie de l'Université de Caen sous la direction de M.le Professeur VIALLE. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a guidé.

Je prie M.le Doyen LOZAC'H de croire à ma respectueuse reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à M.le Professeur CONIA qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie M.THUILLIER dont les conseils et l'expérience m'ont été précieux.

Mes remerciements vont aussi à mes Camarades de Laboratoire et au Personnel des différents Services pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

Préparation de thiolannones-2 à partir d'acides γ-cétoniques 3

I - Heptasulfure de rhénium 7

II - Thiolannone-2 7

III - Thiolannones-2 par hydrosulfuration d'acides γ-cétoniques 9

IV - Thiolannethiones-2 18

V - Action de l'hydrogène sulfuré à froid sur les esters γ-cétoniques 20

DEUXIEME PARTIE :

Condensation du sulfure de carbone et des thiolannones-2 24

I - [Bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannones-2 et [Bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannones-2 27

II - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2 et (Ethylènedithiométhylène)-3 oxolannones-2 31

III - Dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thiones-3 32

IV - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannethiones-2 35

V - Dihydro-4,6 thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thione -3 37

VI - Thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3 38

CONCLUSION 40

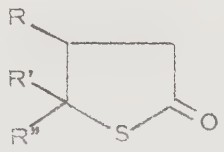
ANNEXE :

Spectroscopie dans l'infrarouge 41

BIBLIOGRAPHIE, INDEX

INTRODUCTION

Les thiolesters cycliques des γ-mercapto acides ou thiolannones-2 sont des composés assez peu connus. On ne trouve dans la littérature qu'une dizaine d'exemples de thiolannones-2 répondant à la formule générale (I).

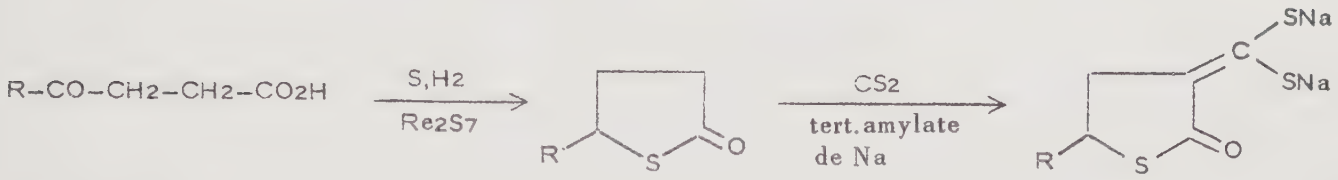


I

Ce sont les composés suivants :

- Thiolannone-2 (R=R'=R"=H) 30,31,40,56,57,63,66,67,78 ,84
- Méthyl-5 thiolannone-2(R=R"=H, R'=CH_3-) 21,22,25,42,43,56,57,58,66
- Mercaptométhyl-5 thiolannone-2(R=R"=H, R'=HS-CH_2-) 20,76,77
- Ethyl-5 thiolannone-2 (R=R"=H, R'=C_2H_5-) 56,57,58
- Isopropyl-5 thiolannone-2(R=R"=H, R'= iso-C_3H_7) 39
- Carboxy-4 thiolannone-2 (R'=R"=H, R=HOCO-) 31,57
- (Carboxy-2 éthyl)-5 thiolannone-2 et (Ethoxycarbonyl-2 éthyl)-5 thiolannone-2 (R=R"=H, R'=HOCO-CH_2-CH_2-) 21,22,42
- Diméthyl-5,5 thiolannone-2 (R=H, R'=R"=CH_3) 39
- Méthyl-5 isopropyl-5thiolannone-2 (R=H, R'=CH_3, R"=iso-C_3H_7) 39

L'objet de ce travail était d'obtenir de nouveaux composés de ce type par action simultanée du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium sur des acides γ-cétoniques (II). Cette réaction conduit à des thiolannones-2 substituées en 5 (III).

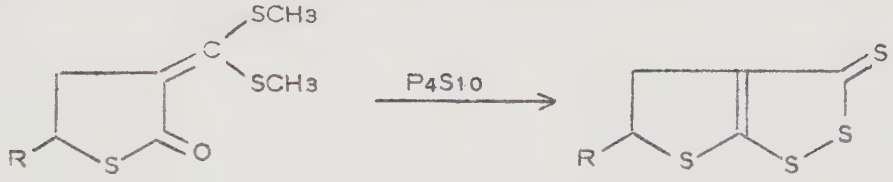


II III IV

Nous les décrirons dans la première partie de cet exposé.

Ces thiolannones-2 possèdent en α du carbonyle un méthylène activé. Ceci permet de les condenser avec le sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium pour obtenir le dérivé sodé d'une dimercaptométhylène-3 thiolannone-2 (IV).

Par sulfuration des [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannones-2 (V) on obtient les dihydro-4,5 thiéno[2,3-c]dithiole-1,2 thiones-3 (VI)



V VI

La description de ces réactions constitue l'essentiel de la seconde partie de cet exposé.

* *
*

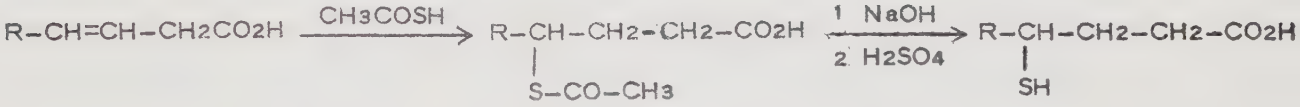
Les points de fusion sont pris au microscope de Kofler. Les préparations décrites dans la suite ont été en général effectuées une seule fois. Certaines ont été répétées; on a indiqué dans ce cas les valeurs, parfois assez différentes, des rendements obtenus.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DE THIOLANNONES-2 A PARTIR D'ACIDES γ-CETONIQUES

Bien que le nombre de thiolannones-2 connues soit restreint, ces composés ont été préparés par une assez grande variété de méthodes.

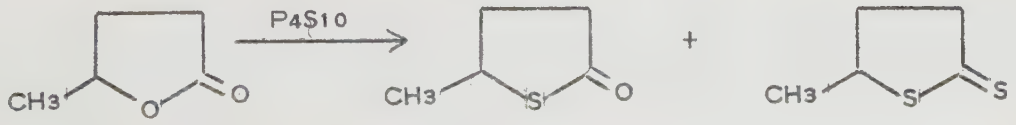
Le procédé le plus naturel consiste à cycliser un γ-mercapto acide par distillation lente. Les rendements en thiolannone varient de 40 à 60%. Le mercapto acide de départ peut être obtenu d'après EDMUND SCHJANBERG (31, 56, 58, 66) par addition de l'acide thioacétique sur un acide β,γ-éthylénique, saponification du thioacétate obtenu et acidification.



P.A.LEVENE et T.MORI partent d'acides γ-halogénés qu'ils transforment en mercaptoacides correspondants par action du sulfure acide de sodium ou de potassium ou par l'intermédiaire du sel de thiourium (43, 78).

Une seconde méthode consiste à partir des γ-lactones (oxolannones-2).

K. FRIES et H. MENGEL (25) utilisent l'action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-5 oxolannone-2 à 120-130° ; ils soumettent le mélange réactionnel à un entraînement à la vapeur et par rectification sous pression réduite, obtiennent la méthyl-5 thiolannone-2 avec un rendement de 21-32 %.

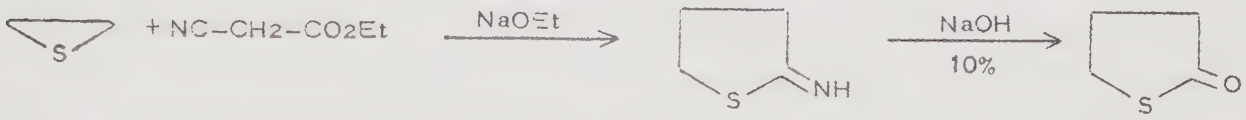


KURT HEINTZ (30) obtient la thiolannone-2 avec un rendement de 83%, par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxolannone-2. La réaction est effectuée à 200° dans un autoclave, en présence d'une petite quantité de sulfure de sodium cristallisé et dure dix heures.

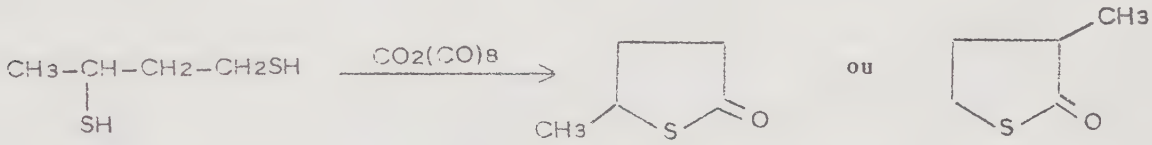
Y.K.YUR'EV opère en continu : le passage simultané d'oxolannone-2 et d'hydrogène sulfuré sur alumine portée à 350° fournit la thiolannone-2 avec un rendement de 72% (84).

D'autres procédés ont été signalés.

H.SNYDER et W.ALEXANDER (63) préparent l'imino-2 thiolanne (Rdt = 30%) dont l'hydrolyse alcaline fournit la thiolannone-2 avec un rendement de 77% (78).



H.E.HOLMQUIST et J.E.CARNAHAN (32) réalisent la carbonylation du butane-dithiol-1,3 par action du cobalt carbonyle $Co_2(CO)_8$.



D'après M.W.FARLOW, W.A.LAZIER et F.K.SIGNAIGO, par hydrosulfuration à l'autoclave à 200° en présence de polysulfure de cobalt (10 à 15 % du poids de l'acide γ-cétonique), l'acide oxo-4 pentanoique conduit à la formation de méthyl-5 thiolannone-2 avec des rendements de 67% (22,42) et 94% (21).

C.ARETOS (2) effectue cette réaction en présence d'heptasulfure de rhénium (1 à 2% du poids de l'acide γ-cétonique) et obtient le même produit avec un rendement de 90%.

A l'exception de la thiolannone-2 préparée à partir de l'acide mercapto-4 butanoique, c'est par cette méthode que nous avons obtenu les thiolactones étudiées au cours de ce travail.

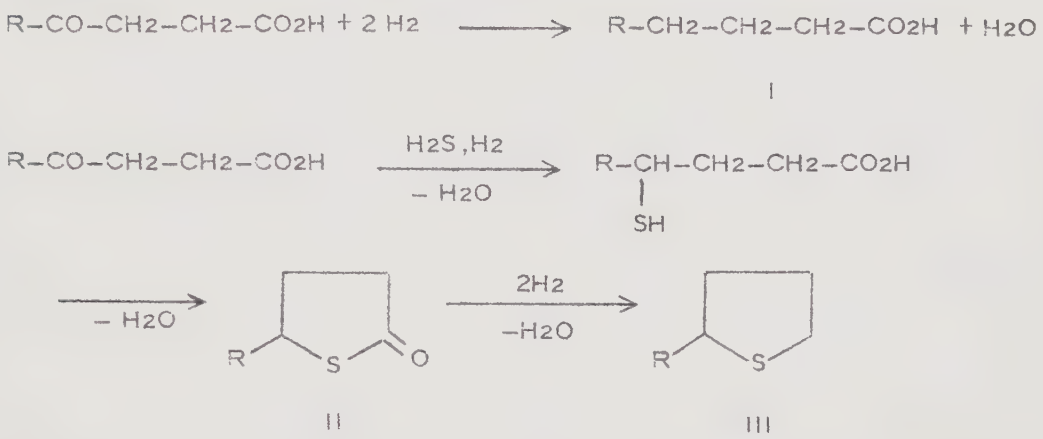
Le catalyseur est préparé selon (2,26,41) : on réalise sa précipitation par action d'un excès de thiosulfate de sodium sur une solution de perrhénate de potassium ou d'ammonium :

$$2\,KReO_4 + 7\,Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow Re_2S_7 + 2\,KCl + 7\,Na_2SO_4 + H_2O$$

Les acides cétoniques de départ utilisés sont l'acide oxo-4 pentanoique qui est un produit commercial (acide lévulique) et divers acides aryl-4 oxo-4 butanoiques obtenus par réaction de Friedel et Crafts entre l'anhydride succinique et un hydrocarbure aromatique.

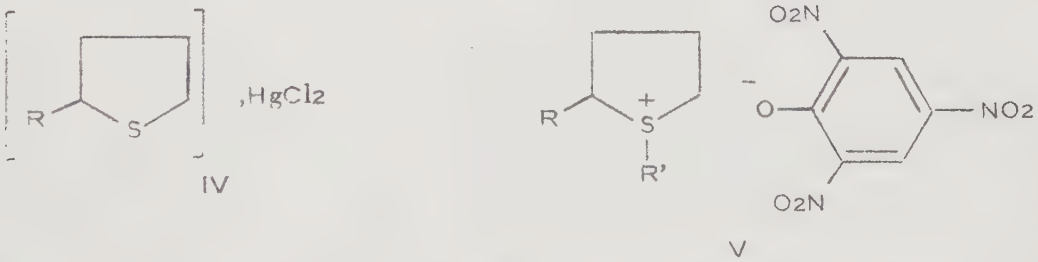
La réaction d'hydrosulfuration est effectuée à chaud dans un autoclave. Elle conduit à un mélange à partir duquel nous avons pu isoler généralement trois produits :

- l'acide (I) qui provient de la réduction de l'acide cétonique de départ
- la thiolannone (II)
- le thiolanne (III) qui est un produit de réduction de la thiolactone

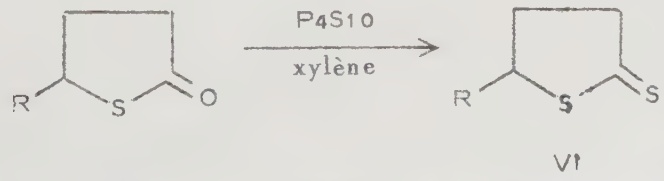


Les acides (I) ont été caractérisés par la préparation de leur amide (59) et de leur sel de S-benzyl thio-urium (60).

Certains thiolannes dont l'odeur est particulièrement désagréable ont été caractérisés sous forme d'un dérivé cristallisé : complexe mercurique (IV) (2,49,80) ou picrate d'alkyl-1 thionia-1 cyclopentane (V) (2) préparé par réaction d'un halogénure d'alkyle et d'acide picrique sur le thiolanne.



Nous avons fait réagir le pentasulfure de phosphore sur les thiolannones-2 et obtenu ainsi les thiolannethiones-2 (VI) :



K. FRIES et H. MENGEL (25) avaient déjà isolé la méthyl-5 thiolannethione-2 par sulfuration de la méthyl-5 oxolannone-2.

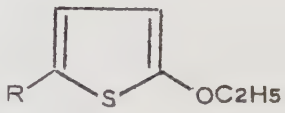
Après avoir obtenu les thiolannones-2 par hydrosulfuration des acides γ-cétoniques, il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'hydrogène sulfuré à froid sur les esters des dits acides. On pouvait espérer obtenir ainsi des esters γ-thiocétoniques.

S.K.MITRA (45, 46) a préparé en effet quelques esters β-thiocétoniques, en série aliphatique, à partir des esters β-cétoniques par action de l'hydrogène sulfuré en présence d'un courant d'acide chlorhydrique sec gazeux : les rendements sont de l'ordre de 80%.

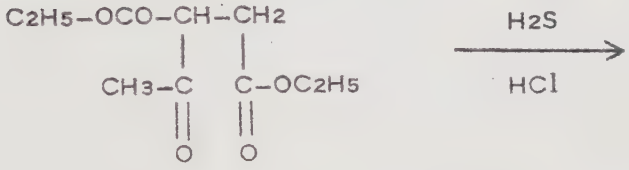
$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow[HCl]{H_2S} R\text{-}CS\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5$$

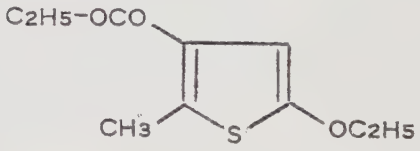
Avec les esters γ-cétoniques on obtient généralement comme produit principal un éthoxy-2 thiophène résultant probablement de la cyclisation de l'ester thiocétonique intermédiaire :

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow[HCl]{H_2S} \left[R\text{-}CS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5\right] \xrightarrow[-H_2O]{}$$



Une réaction de ce type avait été signalée par S.K.MITRA (47)





* *
*

Nous décrivons dans la partie expérimentale la préparation des huit thiolannones-2 suivantes :

1 - Thiolannone-2

2 - Méthyl-5 thiolannone-2

3 - Phényl-5 thiolannone-2

4 - (Chloro-4 phényl)-5 thiolannone-2

5 - (Méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2

6 - (Méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2

7 - Thiényl-2:5-thiolannone-2

8 - Naphtyl-1:5-thiolannone-2

PARTIE EXPERIMENTALE

I - HEPTASULFURE DE RHENIUM (26)

Le thiosulfate de sodium (10 mol.g. par ion perrhénate) est ajouté à une solution bouillante de perrhénate de potassium ou d'ammonium à 3% dans l'acide chlorhydrique 4N. Après avoir maintenu l'ébullition pendant 40 minutes, on laisse décanter la suspension obtenue, on filtre et lave le précipité à l'acide chlorhydrique 4N, puis à l'eau distillée. Après filtration et séchage du catalyseur à l'air, on élimine les dernières traces d'humidité par distillation azéotropique à l'aide de xylène; lorsque le xylène passe clair, on filtre à chaud sur verre fritté. On place enfin le catalyseur dans la cartouche d'un extracteur Soxhlet et l'on élimine le soufre libre par extraction au xylène, puis au sulfure de carbone. Après séchage à l'air, l'heptasulfure de rhénium obtenu avec un rendement de 95%, se présente sous forme d'une poudre noire très fine.

Le catalyseur peut être récupéré après une réaction : pour cela il suffit de le filtrer, de le laver à l'alcool, puis à l'éther et de le sécher. Il peut être utilisé plusieurs fois sans perte apparente d'activité.

II - THIOLANNONE-2

1. Préparation de la thiolannone-2 par la méthode de E.SCHJANBERG (31)

Elle comporte les étapes suivantes :

1.1 - Acide butène-3 oïque (74) - Par action du cyanure cuivreux (73) sur le bromure d'allyle redistillé on obtient le nitrile butène-3 oïque (Rdt : 78%) qui, par hydrolyse acide, donne l'acide butène-3 oïque. C'est un liquide incolore $Eb_{14} = 72,5°$ Rdt : 60%

1.2 - Acide acétylthio-4 butanoïque (31) - Il est préparé par addition d'acide thioacétique (19) sur l'acide butène-3 oïque en présence de peroxyde de benzoyle. Par distillation du produit réactionnel on obtient l'acide acétylthio-4 butanoïque, liquide jaune pâle visqueux. $Eb_{14} = 123-124°$. Rdt : 36%.

Le résidu de distillation se prend en masse, il s'agit du disulfure $(HOCO-CH_2-CH_2CH_2-S-)_2$, cristaux blancs (eau) F.= 107-108°.

Analyse - $C_8H_{14}O_4S_2$: Calc.% - C 40,30 H 5,92
Tr. - 40,14 5,86

1.3 - Thiolannone-2 - Après hydrolyse de l'acide acétylthio-4 butanoïque par la soude et acidification par l'acide sulfurique, l'acide mercapto-4 butanoïque est distillé sous vide. C'est un liquide incolore. Eb_1 = 97°. Rdt : 61 %.

La cyclisation s'effectue par distillation lente à la pression ordinaire entre 197-200°. La fraction homogène, constituée par la thiolannone-2 est redistillée sous pression réduite pour analyse : liquide incolore, n_D^{20} = 1,5242 (56)
Eb_{12} = 80,5°. Rdt : 82 %.

Analyse - C_4H_6OS - Calc.% - C 47,02 H 5,92
Tr. 47,11 5,81

Rendement global basé sur le bromure d'allyle = 8,4 %.

2. Préparation de la thiolannone-2 à partir de l'oxolannone-2 (γ-butyrolactone), et de la thiourée.

2.1 - Bromo-4 butanoate d'éthyle - Une solution refroidie de γ-butyrolactone (2 moles) dans l'éthanol absolu (500 cm^3) est saturée d'acide bromhydrique sec. Après quinze heures de repos à 0°, le produit versé dans l'eau, est extrait à l'éther. C'est un liquide incolore Eb_{14} = 85°, Rdt : 88 %.

2.2 - Acide mercapto-4 butanoïque - Un mélange de 1,68 moles de bromo-4 butanoate d'éthyle, de 1,68 moles de thiourée et de 600 g d'eau est chauffé au bain-marie pendant soixante quinze minutes. Le mélange réactionnel est hydrolysé par la soude, acidifié, puis extrait à l'éther. Par distillation, on isole l'acide mercapto-4 butanoïque, liquide incolore. $Eb_{3,5}$ = 113°, Rdt : 82 %.

2.3 - Thiolannone-2 - Par distillation lente de l'acide mercapto-4 butanoïque on réalise la thiolactonisation et recueille la thiolactone entre 197 et 200°. Elle est séchée et redistillée sous pression réduite. C'est un liquide incolore. Eb_{14} = 78°, Rdt : 96%. Le rendement global basé sur la γ-butyrolactone est de 70 %.

3. Préparation de la thiolannone-2 à partir de l'oxolannone-2 et de l'hydrogène sulfuré.

On place dans un autoclave 1 mole d'oxolannone-2, 2,5 moles d'hydrogène sulfuré solidifié dans un tube refroidi par l'azote liquide, 2 g d'heptasulfure de rhénium, puis on introduit une petite quantité d'hydrogène. Lorsque la température ne dépasse pas 200°, le rendement reste inférieur à 4%, il atteint 25 % si la température de chauffage est portée à 240°.

Le produit réactionnel est distillé une première fois sous vide. Le coeur de la distillation est redistillé à la colonne à bande tournante et la portion passant à 80° sous 14 mm fractionnée une dernière fois pour analyse. C'est un liquide incolore. Eb_{14} = 78° , Rdt = 25%.

Malgré cette purification soignée, nous avons obtenu une analyse à 0,6 de la théorie.

Analyse : C_4H_6OS	: Calc.% - C	47,02	H	5,92
	Tr.	46,45		6,01

Les constantes physiques de la thiolannone-2 et de l'oxolannone-2 étant très voisines, ces deux produits sont difficiles à séparer.

III. THIOLANNONES-2 par hydrosulfuration d'acides γ-cétoniques

GENERALITES

La réaction d'hydrosulfuration est effectuée dans une bombe en acier inoxydable 18/8 d'un litre placée à l'intérieur d'un four cylindrique chauffé électriquement et muni d'un système d'agitation.

La température de la bombe, mesurée par un couple fer-constantan, est stabilisée à ± 20° environ par un régulateur qui commande le chauffage du four.

La pression à l'intérieur de la bombe est lue à ± 5 kg/cm^2 (pour des pressions supérieures à 30 kg/cm^2) sur un manomètre.

MODE OPERATOIRE A - Hydrosulfuration d'un acide γ-cétonique $RCOCH_2CH_2CO_2H$

Nous avons obtenu les meilleurs rendements en respectant les conditions opératoires suivantes :

La bombe contenant : 0,5 mol.g d'acide γ-cétonique
50 g de soufre (environ 1,5 atome-gramme)
100 cm^3 de benzène sec comme solvant
1,5 g d'heptasulfure de rhénium

est introduite dans le four. Après l'avoir purgé de l'air qu'il contenait, l'autoclave est chargé d'hydrogène sous une pression variant entre 50 et 60 kg/cm^2. Les systèmes d'agitation et de chauffage sont mis en marche et lorsque l'on atteint 190-220°, température à laquelle les liaisons C-S ne sont pas encore rompues par hydrogénolyse, on maintient cette température pendant deux heures. Il est important de ne pas prolonger le temps de chauffage, ce qui favorise la formation de produit secondaire tel que le thiolanne, par réduction de la thiolannone. (2)

Après refroidissement de l'autoclave, purge des gaz qu'il contient, le produit de la réaction, dilué à l'éther sulfurique, est filtré pour éliminer le catalyseur.

On note la présence de quelques centimètres cubes d'eau dans le filtrat, cette eau provient de la transformation du groupe carbonyle en mercaptan secondaire et de la thiolactonisation.

La phase organique est lavée, d'abord avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à élimination complète de l'acide $RCH_2CH_2CH_2CO_2H$, provenant de la réduction de l'acide γ-cétonique par l'hydrogène, et éventuellement de l'acide γ-cétonique lui-même en cas de réaction incomplète, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Elle est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre. Ether et benzène sont distillés, et le résidu sirupeux fractionné sous pression réduite. On recueille d'abord le thiolanne, puis la thiolannone. Chacune de ces deux fractions est alors purifiée séparément soit par distillation soit par filtration sur alumine et cristallisation.

Les thiolactones qui sont plus sensibles aux réactifs alcalins que les lactones doivent être chromatographiées sur de l'alumine neutre, ou de l'alumine acide.

Par acidification des solutions de lavage bicarbonatées on isole l'acide $RCH_2CH_2CH_2CO_2H$ provenant de la réduction de l'acide cétonique de départ. Il est généralement purifié par cristallisations. On peut le caractériser en préparant son amide et son sel de S-benzylthio-urium.

MODE OPERATOIRE B - Amide de l'acide $RCH_2CH_2CH_2CO_2H$ (59)

Deux grammes de l'acide sont chauffés à reflux avec 10 cm^3 de chlorure de thionyle pendant une demi-heure; on distille sous pression réduite le chlorure de thionyle en excès, on laisse refroidir, puis on verse sur 30 cm^3 d'ammoniaque concentrée refroidie : la réaction est très violente. Par refroidissement l'amide précipite, elle est lavée à l'eau et recueillie sur filtre. On la recristallise à partir de benzène ou d'éthanol.

MODE OPERATOIRE C - Sel de S-benzyl thio-urium (60)

On ajoute 0,5 g de l'acide à 3 ou 4 cm^3 d'eau et une goutte de phénolphtaléine. La suspension est homogénéisée et neutralisée par addition d'une solution de soude à 5 %.

A cette solution aqueuse du sel de sodium, on ajoute une solution chaude de 1 g de chlorure de S-benzyl thio-urium dans 10 cm^3 d'éthanol. Ce mélange est refroidi et le sel essoré est cristallisé dans le méthanol ou le dioxanne.

Résultats obtenus

III.1 - Hydrosulfuration de l'acide lévulique

L'acide lévulique utilisé est un produit commercial de MERCK. On le traite par l'hydrogène et le soufre selon le mode opératoire général A. Après élimination des produits acides par lavage au bicarbonate de sodium, on lave soigneusement la phase organique à l'eau, car il se forme également au cours de la réaction de la méthyl-5 oxolannone-2 très soluble dans l'eau.

Le produit brut obtenu par évaporation du solvant est distillé avec une colonne à bande tournante. On sépare ainsi le méthyl-2 thiolanne qui passe en tête de la méthyl-5 thiolannone-2.

III.11 - Méthyl-2 thiolanne - Liquide incolore malodorant. Eb_{760} : 128°

Eb_{20} : 41-42°

n_D^{17} : 1,4932.

Le rendement peut atteindre 15% après quatre heures de chauffage à 200°.

Ce produit ayant une odeur particulièrement repoussante, nous l'avons transformé en picrate de benzyl-1 méthyl-2 thionia-1 cyclopentane cristallisé.

On chauffe à reflux pendant une heure une solution équimoléculaire de thiolanne et de chlorure de benzyle en présence d'un léger excès d'acide picrique. Le picrate de benzyl-1 méthyl-2 thionia-1 cyclopentane cristallise par refroidissement. Cristaux jaunes (éthanol). F.= 97-98° (2)

Analyse - $C_{18}H_{18}N_3O_7S$ - Calc.%	C	51,30	H 4,54
Tr.		51,09	4,34

III.12 - Méthyl-5 thiolannone-2 - Liquide incolore malodorant. Eb_{17} : 87,5° Rdt = 51%.

L'échantillon analysé avait les caractéristiques suivantes : Eb_{14} : 82,5°

n_D^{22} : 1,5080

On relève dans la littérature plusieurs valeurs pour l'indice de réfraction de la méthyl-5 thiolannone-2 :

n_D^{20} : 1,5028 (56) ; n_D^{22} : 1,5078 (2) ; n_D^{25} : 1,4936 (22).

Analyse - C_5H_8OS - Calc.% :	C	51,69	H 6,94
Tr.		51,85	6,80

Remarque : M.W.FARLOW et ses collaborateurs (21) ont réalisé l'hydrosulfuration de l'acide lévulique en présence de polysulfure de cobalt comme catalyseur. Ils indiquent un rendement de 94% en méthyl-5 thiolannone-2.

C.ARETOS (2) qui a utilisé comme nous l'heptasulfure de rhénium, trouve un rendement de 90%.

Or nous n'avons jamais dépassé 51% de rendement et les auteurs cités ci-dessus ne publient pas d'analyse pour le produit obtenu.

Nous pensons que les rendements indiqués par ces auteurs concernent un mélange méthyl-5 thiolannone-2 + méthyl-5 oxolannone-2 dont les points d'ébullition sont si proches qu'il est difficile de les séparer.

En ce qui nous concerne, nous avons eu soin de laver abondamment le produit à l'eau jusqu'à disparition de la bande carbonyle due à la méthyl-5 oxolannone-2 (1770 cm^{-1}) dans l'infra-rouge.

III.2 - Hydrosulfuration de l'acide phényl-4 oxo-4 butanoïque

L'acide de départ est obtenu par réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et l'anhydride succinique (65). Paillettes blanches (benzène). F.=115-116°. Rdt : 88-93%.

Après réaction selon le mode opératoire A on isole le phényl-2 thiolanne, la phényl-5 thiolannone-2 et l'acide phényl-4 butanoïque.

III.21 - Phényl-2 thiolanne - Liquide incolore. $Eb_{0,2}$: 97° Rdt : 17% après 1 h de chauffage

$Eb_{0,5}$: 82° Rdt : 40% après 5 h de chauffage

Analyse - $C_{10}H_{12}S$:		C	H
	Calc.% :	73,10	7,36
	Tr.	72,71	7,32

III.22 - Phényl-5 thiolannone-2 - Liquide incolore. n_D^{20} = 1,5970. $Eb_{0,07}$ = 102,5-103°. Rdt=47%.

Le produit devient bleu-nuit au bout de quelques jours. Cette thiolactone se solidifie par refroidissement à l'aide d'un mélange de glace carbonique et d'éthanol. Cristaux blancs (éthanol). F.= 26-27°.

Analyse - $C_{10}H_{10}OS$:		C	H
	Calc.% :	67,37	5,65
	Tr.	67,54	5,51

III.23 - Acide phényl-4 butanoïque - Cristaux blancs (benzène). F.= 48-49°(62) Rdt. = 25-30%.

Amide (Mode opératoire B) - Paillettes blanches (eau). F.= 83-84°.(8) Rdt : quantitatif.

Analyse - $C_{10}H_{13}NO$:		C	H
	Calc.% :	73,58	8,02
	Tr.	73,43	7,70

Phényl-4 butanoate de S-benzyl thio-urium (Mode opératoire C) - Cristaux blancs (dioxanne) F.= 130-131°,Rdt : quantitatif.

Analyse - $C_{18}H_{22}N_2O_2S$:		C	H
	Calc.% :	65,42	6,71
	Tr.	65,24	6,84

III.3 - Hydrosulfuration de l'acide (chloro-4 phényl)-4 oxo-4 butanoïque

Cet acide est préparé par réaction de Friedel et Crafts entre l'anhydride succinique et le chlorobenzène.

Aiguilles blanches (benzène) F.= 131-132° (62) Rdt = 78%.

Après hydrosulfuration, on isole le (chloro-4 phényl)-2 thiolanne, la(chloro-4 phényl)-5 thiolannone-2 et l'acide (chloro-4 phényl)-4 butanoïque.

III.31 - (Chloro-4 phényl)-2 thiolanne - Liquide incolore. $Eb_{0,07}$ = 85,5° Rdt = 16%.

Analyse - $C_{10}H_{11}ClS$:	Calc.% :	C 60,44	H 5,58
	Tr.	60,50	5,87
		60,14	5,77

Composé d'addition avec le chlorure mercurique - On chauffe pendant 30 mn au bain-marie une solution de 0,125 mol.g. de chlorure mercurique et de 0,025 mol.g. de thiolanne dans 100 cm^3 de méthanol. Après refroidissement, le complexe mercurique précipite, est filtré et cristallisé dans le méthanol, puis séché sous vide à la température ordinaire.

Cristaux blancs (éthanol). F.= 109-111°. Rdt : quantitatif.

Analyse - $C_{10}H_{11}Cl_3HgS$:	Calc.% :	C 25,54	H 2,35
	Tr.	25,28	2,47
		25,18	2,35

Picrate de (chloro-4 phényl)-2 méthyl-1 thionia-1 cyclopentane - On chauffe à reflux pendant une heure une solution équimoléculaire de thiolanne et d'iodure de méthyle en présence d'un léger excès d'acide picrique. Le produit désiré cristallise par refroidissement.

Cristaux jaunes (éthanol). F. = 145-146°

Analyse - $C_{17}H_{16}ClN_3O_7S$:	Calc.% :	C 46,20	H 3,65
	Tr.	46,49	3,70
		46,70	3,73

III.32 - (Chloro-4 phényl)-5 thiolannone-2 - C'est un liquide incolore. $Eb_{0,07}$ = 120°. Rdt = 37%.

Cette thiolactone cristallise par refroidissement, cristaux blancs (éther de pétrole). F. = 50-51°.

Analyse - $C_{10}H_9ClOS$:	Calc.% :	C 56,46	H 4,26
	Tr.	56,31.	4,42
		56,23	4,41

III.33 - Acide (chloro-4 phényl)-4 butanoïque -

Cristaux blancs (éther de pétrole). F.= 58-59° (62). Rdt = 18-30%.

Amide (mode opératoire B) - Fines aiguilles blanches (benzène). F.= 112-113° Rdt. = quantitatif.

Analyse - $C_{10}H_{12}ClNO$:	Calc.% :	C 60,76	H 6,11
	Tr.	60,69	6,22

(Chloro-4 phényl)-4 butanoate de S-Benzyl thio-urium (mode opératoire C)

Paillettes blanches (méthanol) F.= 151-152°. Rdt = quantitatif.

Analyse - $C_{18}H_{21}ClN_2O_2S$:	Calc. % :	C 59,25	H 5,80
	Tr.	59,35	5,56

III.4 - Hydrosulfuration de l'acide (méthyl-4 phényl)-4 oxo-4 butanoïque

L'acide γ-cétonique de départ est préparé par réaction de Friedel et Crafts entre le toluène et l'anhydride succinique.

Feutrage blanc (eau, puis benzène). F.= 126-127° (7) Rdt. = 64%

Après réaction selon le mode opératoire A on isole le (méthyl-4 phényl)-2 thiolanne, la (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2 et l'acide (méthyl-4 phényl)-4 butanoïque.

III.41 - (Méthyl-4 phényl)-2 thiolanne - Liquide incolore. $Eb_{0,07}$ = 76° Le rendement peut atteindre 21% après six heures de chauffage à 200°.

Analyse - $C_{11}H_{14}S$:	Calc.% :	C 74,10	H 7,91
	Tr.	73,97	7,74

Composé d'addition avec le chlorure mercurique - Ce composé est préparé comme le dérivé correspondant du (chloro-4 phényl)-2 thiolanne. Paillettes blanches (méthanol). F.= 106-108°. Rdt : quantitatif.

Analyse - $C_{11}H_{14}Cl_2HgS$:	Calc.% :	C 29,37	H 3,13
	Tr.	29,40	3,41
		29,71	3,34

III.42 - (Méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2 - C'est un liquide incolore $Eb_{0,07}$ = 109°, Rdt = 14 à 39%. Cette thiolactone cristallise par refroidissement.

Grosses aiguilles blanches (éther de pétrole) F.= 69,5-70°

Analyse - $C_{11}H_{12}OS$:	Calc.% :	C 68,71	H 6,29
	Tr.	68,71	6,07
		68,52	6,12

III.43 - Acide (méthyl-4 phényl)-4 butanoïque - Paillettes blanches (éther de pétrole). F.= 57-58° (7), Rdt. = 17-28%

Amide - (Mode opératoire B) - Cristaux blancs (méthanol, eau) F.= 136,5° Rdt = quantitatif. F.Litt. = 135° (81)

Analyse - $C_{11}H_{15}NO$	:	Calc.% :	C 74,53	H 8,53
		Tr.	74,60	8,33

(Méthyl-4 phényl)-4 butanoate de S-benzyl thio-urium (mode opératoire C) - Paillettes blanches (méthanol + eau) F.= 140-141°.

Analyse - $C_{19}H_{24}N_2O_2S$:		Calc.% :	C 66,21	H 7,02
		Tr.	66,00	6,83
			65,96	6,85

III.5 - Hydrosulfuration de l'acide (méthoxy-4 phényl)-4 oxo-4 butanoïque

Cet acide est préparé par réaction de Friedel et Crafts entre l'anisole et l'anhydride succinique. Aiguilles blanches (eau, puis benzène). F.= 147-148° (68). Rdt = 81% .

Après hydrosulfuration, on isole le (méthoxy-4 phényl)-2 thiolanne, la (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2 et l'acide (méthoxy-4 phényl)-4 butanoïque.

III.51 - (Méthoxy-4 phényl)-2 thiolanne - Il a été purifié par l'intermédiaire du composé d'addition qu'il donne avec le chlorure mercurique, puis distillé. C'est un liquide incolore. $Eb_{0,05}$ = 94-95°. Rdt = 13 à 17% .

Analyse - $C_{11}H_{14}OS$	:	Calc.% :	C 67,99	H 7,26
		Tr.	67,54	8,07
			67,48	8,12

III.52 - (Méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2 - Elle cristallise aussitôt après la distillation. C'est un liquide incolore. $Eb_{0,07}$ = 136°. Rdt = 30 à 50%. Feutrage d'aiguilles blanches très fines (benzène-éther de pétrole). F.= 75-76°.

Analyse - $C_{11}H_{12}O_2S$	:	Calc.% :	C 63,43	H 5,80
		Tr.	63,21	5,75

III.53 - Acide(méthoxy -4 phényl)-4 butanoïque - Paillettes blanches (éther de pétrole). $Eb_{0,05}$ = 104°. F.= 59-60° (33). Rdt = 30%.

Amide (mode opératoire B) - Fines aiguilles blanches (benzène). F.= 119-120°. Rendement quantitatif. $F._{litt.}$ = 119° (14).

Analyse - $C_{11}H_{15}NO_2$	:	Calc.% :	C 68,36	H 7,82
		Tr.	68,31	7,79

III.6 - Hydrosulfuration de l'acide (thiényl-2)-4 oxo-4 butanoïque

L'acide de départ est obtenu par réaction de Friedel et Crafts, dans le nitrobenzène, entre le thiophène et l'anhydride succinique (24).

La température est maintenue entre 5 et 25° au lieu de 0 à 5°. Nous n'avons pas noté de baisse sensible du rendement. Aiguilles blanches (eau, puis benzène). F.= 119-120° (24) Rdt = 58%.

Après réaction selon le mode opératoire A, on isole le thiényl-2:2-thiolanne, la thiényl-2:5-thiolannone-2 et l'acide (thiényl-2)-4 butanoïque.

III.61 - Thiényl-2:2-thiolanne - Liquide incolore. $Eb_{0,1}$ = 72°. Rdt = 26%.

Analyse - $C_8H_{10}S_2$	Calc.% :	C 56,42	H 5,92
	Tr.	56,18	7,30
		55,74	7,19

III.62 - Thiényl-2:5-thiolannone-2 - C'est un liquide incolore. $Eb_{0,1}$ = 109° Rdt = 17 à 20%. Le produit devient vert émeraude au bout de quelques jours.

Analyse - $C_8H_8OS_2$:	Calc.% :	C 52,13	H 4,37
	Tr.	52,19	4,49
		52,10	4,64

III.63 - Acide (thiényl-2)-4 butanoïque - Huile incolore. $Eb_{0,07}$ = 108° (24). Rdt : 12 à 30 %.

Analyse : $C_8H_{10}O_2S$	Calc.% :	C 56,44	H 5,92
	Tr.	56,57	6,21
		56,31	6,25
		56,22	6,21

Amide (15) - Obtenue par addition à 30 cm^3 d'ammoniaque refroidie du chlorure d'acide préparé à froid par agitation de l'acide et du chlorure de thionyle en solution dans le chloroforme. On sépare la couche chloroformique qui par concentration laisse cristalliser l'amide : paillettes blanches (benzène + éther de pétrole) F. = 82-83°. Rdt = 30 à 35%.

Analyse : $C_8H_{11}NOS$	Calc.% :	C 56,77	H 6,55
	Tr.	56,54	6,33

(Thiényl-2)-4 butanoate de S-benzyl thio-urium (Mode opératoire C)- Paillettes blanches (méthanol-eau) F.= 133°

Analyse - $C_{16}H_{20}N_2O_2S_2$:	Calc.%	C 57,11	H 5,99
	Tr.	56,96	6,01

III.7 - Hydrosulfuration de l'acide (naphtyl-1)-4 oxo-4 butanoïque

Cet acide est préparé par réaction de Friedel et Crafts, dans le nitrobenzène, entre l'anhydride succinique et le naphtalène (23). On obtient ainsi les deux isomères possibles qui ont été séparés selon (18):

- acide (naphtyl-1)-4 oxo-4 butanoïque : cristaux blancs (éthanol) F.= 132-134° Rdt = 20%. La littérature indique F.= 129-131° (23) et F.= 132-133° (18)

- acide (naphtyl-2)-4 oxo-4 butanoïque : cristaux blancs (éthanol) F.= 171-173° (1)

Analyse - $C_{14}H_{12}O_3$:	Calc.%	C 73,66	H 5,29
	Tr.	73,34	5,12

Après hydrosulfuration, on isole le naphtyl-1:2-thiolanne, la naphtyl-1:5-thiolannone-2 et l'acide (naphtyl-1)-4 butanoïque.

III.71 - Naphtyl-1:2-thiolanne - Après élimination du solvant du mélange réactionnel débarassé des produits acides, le résidu sirupeux obtenu est fractionné sous pression réduite. La fraction passant entre 122-124° sous 0,1 mm est filtrée sur alumine de Woelm et redistillée pour analyse. Liquide incolore, $Eb_{0,03}$ = 119° Rdt = 12%

Analyse - $C_{14}H_{14}S$:	Calc.%	C 78,45	H 6,58
	Tr.	78,42	6,87
		78,09	6,55

III.72 - Naphtyl-1:5-thiolannone-2 - Le résidu de la distillation précédente cristallise, il est filtré sur alumine de Woelm et cristallisé pour analyse.

Cristaux blancs (éther - éther de pétrole, puis éthanol). F = 120-121°. Rdt = 1-2%

Analyse - $C_{14}H_{12}OS$:	Calc.%	C 73,64	H 5,29
	Tr.	73,82	5,32
		73,86	5,37

III.73 - Acide (naphtyl-1)-4 butanoïque - Aiguilles blanches. F.= 109-110° (18) Rdt = 54%.

Amide (Mode opératoire B) - Aiguilles blanches (benzène) F.= 99°

Analyse - $C_{14}H_{15}NO$:	Calc.%	C 78,84	H 7,08
	Tr.	78,77	6,85
		78,97	6,83

* *

*

IV - THIOLANNETHIONES-2

GENERALITES

Elles sont obtenues par sulfuration des thiolannones-2 correspondantes..

MODE OPERATOIRE D -

Dans un ballon de 500 cm^3 on porte à ébullition un mélange bien agité de 150 cm^3 de toluène sec ou de xylène sec et de 15 g de pentasulfure de phosphore pulvérisé. On ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de thiolannone-2 dans 50 cm^3 de xylène sec. L'addition de la thiolactone demande 30 mn environ. On poursuit le chauffage à reflux pendant 15 mn. Après refroidissement, la solution xylénique devenue rouge foncé est décantée. Il reste dans le ballon un solide brun noir qui est extrait au xylène bouillant. Les solutions xyléniques lavées avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité, séchées sur sulfate de sodium anhydre, sont concentrées sous pression réduite. Le produit de la réaction est purifié par distillation ou par filtration sur alumine neutre et cristallisation lorsqu'il s'agit d'un solide.

IV.1 - Thiolannethione-2 - (préparée à partir de la thiolannone-2).

On opère dans le xylène, la sulfuration dans le toluène ayant échoué. C'est un liquide orange $Eb_{12} = 113°$. Rdt = 9%

Analyse - $C_4H_6S_2$	Calc.%	C 40,63	H 5,11
	Tr.	40,52	5,12

IV.2 - Méthyl-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de la méthyl-5 thiolannone-2) -

Le mélange réactionnel provenant de la sulfuration de la méthyl-5 thiolannone-2 est soumis à un entraînement à la vapeur. La suspension aqueuse obtenue est extraite à l'éther sulfurique : la phase organique jaune orangé lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium est concentrée. Par distillation sous pression réduite on recueille un liquide orangé. $Eb_{20} = 126°$ (25) Rdt = 18%

Analyse - $C_5H_8S_2$	Calc.%	C 45,41	H 6,01
	Tr.	45,46	5,90

IV.3 - Phényl-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de la phényl-5 thiolannone-2).

Purifiée par filtration sur alumine acide (solvant : éther de pétrole- éther sulfurique) et cristallisation. Aiguilles jaune d'or (éthanol-eau, éthanol). F.56-56,5° Rdt = 40%.

Analyse - $C_{10}H_{10}S_2$	Calc.%	C 61,80	H 5,18
	Tr.	61,63	5,03
		61,72	5,01

IV.4 - (Chloro-4 phényl)-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de la (chloro-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Purification par filtration sur alumine neutre (solvant : éther de pétrole - éther sulfurique), et cristallisation. Cristaux jaunes (éther de pétrole Eb = 45°) F = 44,5-46,5° Rdt = 6%.

Analyse - $C_{10}H_9ClS_2$	Calc.%	C 52,45	H 3,97
	Tr.	52,86	3,79

IV.5 - (Méthyl-4 phényl)-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de la (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Purifiée par filtration sur alumine acide (solvant : éther de pétrole-benzène, éther sulfurique), et cristallisation. Plaquettes jaune d'or (éther de pétrole). F. = 78-79° Rdt = 9%.

Analyse - $C_{11}H_{12}S_2$	Calc.%	C 63,41	H 5,80
	Tr.	63,60	5,73
		63,65	5,75

IV.6 - (Méthoxy-4 phényl)-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de la (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Elle a été isolée par l'intermédiaire du composé d'addition qu'elle donne avec le chlorure mercurique et purifée par deux filtrations sur alumine neutre. Cristaux très fins jaunes (éther de pétrole Eb = 40-45°) F = 46-48° Rdt = 4%

Analyse - $C_{11}H_{12}OS_2$	Calc.%	C 58,88	H 5,39
	Tr.	58,84	5,33

* *

*

V - ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE A FROID SUR LES ESTERS γ-CETONIQUES

GENERALITES

MODE OPERATOIRE E - Préparation des oxo-4 butanoates d'éthyle

Ils sont préparés par ébullition à reflux d'un mélange d'acide alkyl-4 ou aryl-4 oxo-4 butanoïque (1,5 mol.g), d'éthanol en excès, d'acide sulfurique concentré (10 cm^3) et de benzène destiné à l'élimination de l'eau formée par l'intermédiaire de l'azéotrope ternaire eau-éthanol-benzène.

MODE OPERATOIRE F - Action à froid de l'hydrogène sulfuré sur les alkyl-4 ou aryl-4 oxo-4 butanoates d'éthyle

On prépare une solution de 50 g d'ester γ-cétonique dans 200 cm^3 d'alcool éthylique absolu préalablement saturé à 0° par de l'acide chlorhydrique sec. On la traite pendant huit à dix heures par un courant d'hydrogène sulfuré sec (Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine), tout en maintenant la température entre 5 et 10°. A la fin de la réaction, la solution, devenue orange ou violette suivant le cas, est versée sur de la glace pilée; l'huile qui se sépare est extraite à l'éther, la solution éthérée lavée au bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après évaporation de l'éther, le résidu est distillé dans le cas de la sulfuration de l'oxo-4 pentanoate d'éthyle.

Dans le cas des autres esters γ-cétoniques, le résidu obtenu par évaporation du solvant est extrait plusieurs fois à l'éther de pétrole. L'éther de pétrole est alors filtré sur alumine neutre ou acide et élué à l'éther de pétrole. On recueille en général l'éthoxy-2 thiophène correspondant qui passe en tête de chromatographie puis divers composés cristallisés dont la structure n'a pas été déterminée.

V.1 - Sulfuration de l'oxo-4 pentanoate d'éthyle (52)

Oxo-4 pentanoate d'éthyle (lévulinate d'éthyle) - C'est un liquide incolore. $Eb_{18} = 95°$ (27) Rdt = 80%.

Mercapto-5 méthyl-5 thiolannone-2

Après sulfuration, on isole, à partir du résidu jaune clair à très forte odeur alliacée, une huile incolore dont l'analyse correspond à la mercapto-5 méthyl-5 thiolannone-2. C'est un liquide incolore $Eb_{0,05} = 67°$ Rdt = 50%.

Analyse - $C_5H_8OS_2$	Calc.%	C 40,50	H 5,44
	Tr.	40,95	5,44
		41,03	5,42
		41,07	5,62
		41,13	5,50

Le même résultat est obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide oxo-4 pentanoïque.

Le spectre infra-rouge de la fraction analysée présente une bande vers 2565 cm^{-1}, région caractéristique du groupe thiol -SH.

Ce groupe thiol est caractérisé par l'action du chlorosulfure d'acétyle qui conduit à l'acétylbithio-5 méthyl-5 thiolannone-2 : par action du chlorosulfure d'acétyle en solution dans l'éther anhydre et en léger excès sur une solution du composé précédent dans l'éther à 0°.

Après une heure de repos en flacon fermé à la température ordinaire, on lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther sous vide, on obtient des cristaux blancs. Après un lavage à l'éther de pétrole et cristallisation : cristaux blancs (éther-éther de pétrole, méthanol). F. = 49-50°.

Analyse - $C_7H_{10}O_2S_3$	Calc.%	C 37,81	H 4,53
	Tr.	38,00	4,52
		38,21	4,50

V.2 - Sulfuration du phényl-4 oxo-4 butanoate d'éthyle

Phényl-4 oxo-4 butanoate d'éthyle - Liquide incolore. $Eb_{0,03} = 98°$ (44) Rdt = 79%.

Analyse - $C_{12}H_{14}O_3$	Calc.%	C 69,88	H 6,84
	Tr.	69,66	6,65
		69,94	6,40

Après sulfuration on isole l'éthoxy-2 phényl-5 thiophène et deux composés cristallisés de structure inconnue.

V.21 - Ethoxy-2 phényl-5 thiophène - Cristaux blancs (éther de pétrole) F.= 30° Rdt = 10.%

Analyse - $C_{12}H_{12}OS$	Calc.%	C 70,54	H 5,92	S 15,69
	Tr.	70,63	6,05	15,77
		70,52	5,73	16,07
		70,23	5,91	

V.22 - Composé cristallisé a - Aiguilles blanches (méthanol). F.= 172-173°.

Analyse -	Tr.	C 71,62	H 5,65	S 15,12
		71,41	5,45	15,12

V.23 - Composé cristallisé b - La partie insoluble dans l'éther de pétrole est dissoute dans l'acétone et filtrée; il reste sur le filtre un solide insoluble dans le méthanol, l'éthanol, l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'acétone, la méthyléthylcétone et le dioxanne, même à chaud. Seul le xylène à ébullition en dissout une partie. Aiguilles mordorées (xylène) F = 309-310°.

Analyse -	Tr.	C 68,86	H 3,18	S 18,74
		69,12	3,34	18,57

V.3 - Sulfuration du (chloro-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle -

(Chloro-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle - Paillettes blanches très fines (éthanol-eau). F = 57-58° Rdt = 90 %. $Eb_{0,1}$ = 140°.

Analyse - $C_{12}H_{13}ClO_3$	Calc.%	C 59,88	H 5,44	
	Tr.	60,06	5,54	

Après sulfuration, on isole le (chloro-4 phényl)-5 éthoxy-2 thiophène et un produit cristallisé de structure inconnue.

V.31 - (Chloro-4 phényl)-5 éthoxy-2 thiophène - Cristaux blancs (éther de pétrole). F.= 77,5° Rdt = 19%.

Analyse - $C_{12}H_{11}ClOS$	Calc.%	C 60,37	H 4,64	
	Tr.	60,55	4,81	

V.32 - Composé cristallisé - Fines aiguilles blanches (éther de pétrole) F.= 91°.

Analyse -	Tr.	C 56,89	H 3,42	

Le produit devient légèrement violet au séchage.

V.4 - Sulfuration du (méthyl-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle -

(Méthyl-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle - Fines aiguilles blanches (éthanol-eau). F = 41-41,5° (55) Rdt = 92%. $Eb_{0,5}$ = 150°.

Analyse - $C_{13}H_{16}O_3$	Calc.%	C 70,88	H 7,32	
	Tr.	70,77	7,03	

Après sulfuration, on isole l'éthoxy-2 (méthyl-4 phényl)-5 thiophène.

V.41 - Ethoxy-2(méthyl-4 phényl)-5 thiophène - Cristaux blancs (éther de pétrole). F.= 27,5° Rdt = 10%.

Analyse - $C_{13}H_{14}OS$	Calc.%	C 71,52	H 6,46
	Tr.	71,68	6,47

V.5 - Sulfuration du (méthoxy-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle -

(Méthoxy-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle - Paillettes blanches (méthanol) F = 51-52,5° (71) Rdt = 81%. $Eb_{0,1}$ = 166°.

Analyse - $C_{13}H_{16}O_4$	Calc.%	C 66,08	H 6,82
	Tr.	66,03	6,81

Après sulfuration, on isole l'éthoxy-2(méthoxy-4 phényl)-5 thiophène et un composé cristallisé de structure inconnue.

V.51 - Ethoxy-2(méthoxy-4 phényl)-5 thiophène - Cristaux blancs (éthanol, méthanol). F.= 57-58° Rdt = 15%.

Analyse - $C_{13}H_{14}O_2S$	Calc.%	C 66,63	H 6,02	S 13,68
	Tr.	66,64	5,77	14,22
		66,92	5,88	14,26
		66,33	5,81	

V.52 - Composé cristallisé - Cristaux jaunes (benzène) F.= 165°.

Analyse -	Tr.	59,57	H 4,06	S 28,72
		59,39	3,89	28,96

V.6 - Sulfuration du (naphtyl-1)-4 butanoate d'éthyle -

(Naphtyl-1)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle -

Liquide incolore. $Eb_{0,05}$ = 155-160° (11) Rdt = 69%

Analyse - $C_{16}H_{16}O_3$	Calc.%	C 74,97	H 6,29
	Tr.	74,86	6,24

Après sulfuration on isole l'éthoxy-2 naphtyl-1:5 thiophène.

V.61 - Ethoxy-2 naphtyl-1:5 thiophène -

Paillettes blanches (éther de pétrole) F = 76-77°.

Analyse - $C_{16}H_{14}O_5$	Calc.%	C 75,55	H 5,55
	Tr.	75,69	5,75

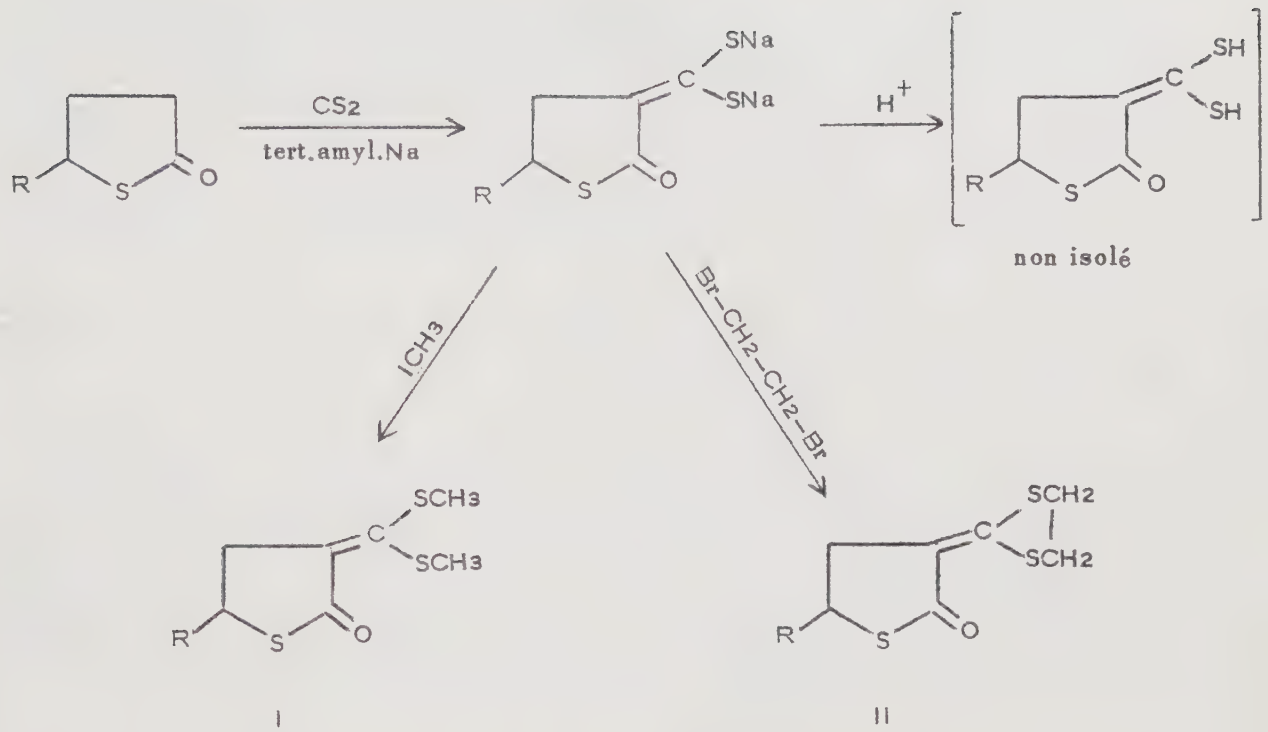
SECONDE PARTIE

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE ET DES THIOLANNONES-2

PREPARATION ET SULFURATION DES BIS(METHYLTHIO)METHYLENE-3 et DES ETHYLENEDITHIO-METHYLENE-3 THIOLANNONES-2

A.THUILLIER, J.VIALLE (70) et A.PFISTER (51), reprenant les travaux de C.KELBER (45) et C.KELBER et A.SCHWARZ (37,38) ont étudié la condensation du sulfure de carbone et de nombreuses cétones. C.KELBER, C.KELBER et A.SCHWARZ utilisaient la potasse pulvérisée comme agent de condensation, A.THUILLIER, J.VIALLE et A.PFISTER préfèrent employer l'amylate tertiaire de sodium en solution dans le benzène (16,17) ou dans l'éther. Cette modification permettant d'éffectuer la réaction en phase homogène, améliore très nettement les rendements.

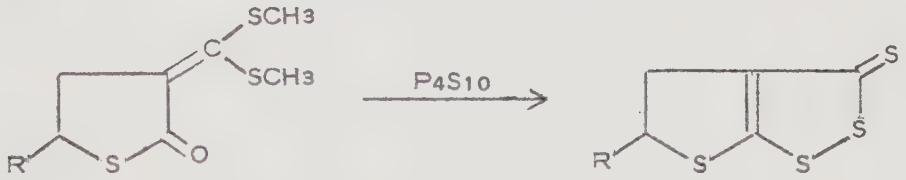
En utilisant une méthode analogue, nous avons réalisé la condensation du sulfure de carbone et des différentes thiolannones-2 décrites dans la première partie de ce travail. Cette réaction conduit aux dérivés sodés des dimercapto-méthylène-3 thiolannones-2. Ces dernières ne sont pas stables et n'ont pas été isolées. L'instabilité des dimercaptométhylène-3 thiolannones-2 n'est pas surprenante puisque A.THUILLIER (69) a montré que les α dimercaptométhylène cétones s'hydrolysaient très facilement en milieu acide.



I II

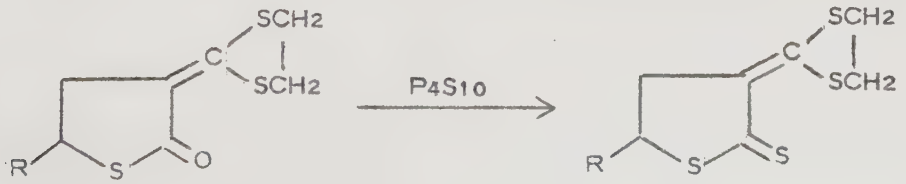
Par action de l'iodure de méthyle ou du dibromoéthane sur le dérivé sodé des dimercaptométhylènethiolannones on obtient facilement les [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannones-2 (I) et les (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2 (II). Ces dérivés sont relativement stables et ont été isolés.

Par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène sur les [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannones-2, on passe aux dihydro-4,5 thiéno[2,3-c]dithiole-1,2 thione-3(III).



III

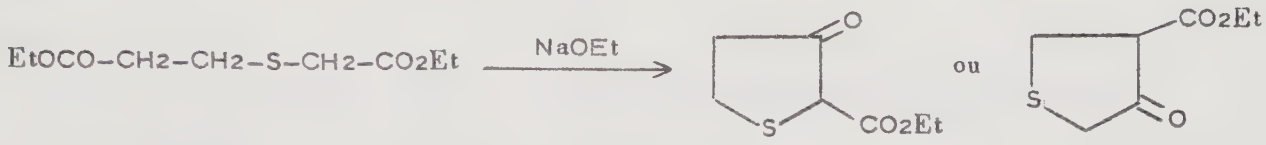
La sulfuration des (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2 conduit simplement aux (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannethiones-2 (IV).



IV

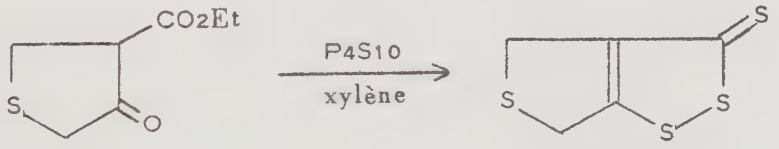
La dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (III,1) est l'une des trois dithiolethiones isomères à cycle dihydrothiophénique condensé. Pour compléter ce travail, nous avons envisagé de préparer les deux autres. On peut espérer les obtenir à partir d'esters β-cétoniques convenables par action du pentasulfure de phosphore.

Les esters β-cétoniques de départ ont été obtenus par cyclisation de l'éthoxycarbonyl-5 thia-3 pentanoate d'éthyle.

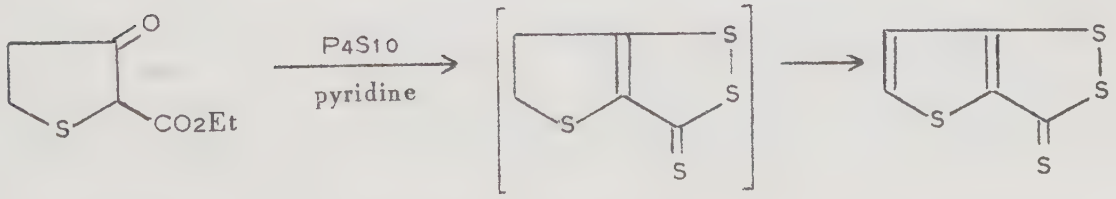


Cette réaction peut conduire à l'éthoxycarbonyl-2 thiolannone-3 ou à l'éthoxycarbonyl-4 thiolannone-3. Elle a été étudiée à plusieurs reprises (3, 4, 13, 35, 48). Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par WOODWARD et EASTMAN (83) qui ont montré que l'orientation de la cyclisation dépendait des conditions opératoires . Lorsque la réaction est effectuée dans l'éther, à la température ordinaire, on obtient surtout l'éthoxycarbonyl-2 thiolannone-3. En réalisant la cyclisation dans le toluène à une température comprise entre 80 et 100° on obtient surtout l'éthoxycarbonyl-4 thiolannone-3.

A partir de l'éthoxycarbonyl-4 thiolannone-3 on obtient la dihydro-4,6 thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thione-3 (V). A partir de l'éthoxycarbonyl-2 thiolannone-3, on attend la dihydro-5,6 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3. En pratique la réaction de sulfuration s'accompagne d'une deshydrogénation et on isole la thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3.



V



VI

* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

I - [BIS(METHYLTHIO)METHYLENE]-3 THIOLANNONES-2 et [BIS(METHYLTHIO)METHYLENE]-3 OXOLANNONES-2

Amylate tertiaire de sodium -

On prépare une solution 2N d'amylate tertiaire de sodium dans le benzène en chauffant à reflux, jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène (trois heures environ), un mélange de 88 g d'alcool amylique tertiaire et de 500 cm^3 de benzène sec en présence de 30 g de sodium en fil(16). On peut conserver la solution ainsi obtenue en présence de l'excès de sodium.

Condensation du sulfure de carbone et d'une thiolannone-2, méthylation -

On refroidit à l'aide d'un bain d'eau glacée une solution benzénique de 0,2 mol.g d'amylate tertiaire de sodium, puis on lui ajoute lentement et en agitant un mélange de 0,1 mol.g de thiolannone-2 et de 0,1 mol.g de sulfure de carbone. Le mélange réactionnel se colore immédiatement en orangé et on note une légère élévation de température. Le sel de sodium de la (dimercaptométhylène)-3 thiolannone-2 précipite. L'agitation est maintenue pendant quinze minutes. On ajoute alors goutte à goutte à la suspension benzénique refroidie, 0,2 mol.g d'iodure de méthyle. L'agitation est maintenue pendant cinq à six heures après la fin de cette addition, le mélange réactionnel revenant pendant ce temps à la température ambiante. Au cours de la réaction, la coloration orangée du dérivé sodé disparait pour faire place à une teinte jaune pâle. Pour séparer le produit formé, on reprend par 300 cm^3 d'eau et l'on sépare la couche benzénique. Cette dernière est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium et concentrée.

La [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2 est enfin purifiée par distillation ou par chromatographie sur alumine neutre ou acide suivie de cristallisation.

La même suite de réactions effectuée en partant d'une oxolannone-2 conduit à une [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2.

I.1 - [Bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2 (préparée à partir de la thiolannone-2)

Le produit brut est distillé sous 0,1 mm Hg. La fraction qui passe vers 130° se solidifie par refroidissement énergique à l'aide d'un mélange d'éthanol et de glace carbonique. Par cristallisation (éther de pétrole, Eb 40-55°) on obtient des cristaux jaune pâle.

F = 45-45,5° Rdt = 30%-48%

Analyse - $C_7H_{10}OS_3$	Calc.%	C 40,74	H 4,88
	Tr.	40,88	4,62
		40,91	4,64

I.2 - Méthyl-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2 (préparée à partir de la méthyl-5 thiolannone-2)

Huile jaune orangé. $Eb_{0,25}$ = 150° Rdt = 61%

$Eb_{0,01}$ = 126°

L'échantillon analysé a été purifié par chromatographie sur alumine neutre dans l'éther de pétrole. La fraction centrale du chromatogramme est diluée à l'éther, filtrée, puis concentrée. L'huile ainsi obtenue est séchée sous vide à la température ordinaire.

Analyse - $C_8H_{12}OS_3$	Calc.%	C 43,60	H 5,49
	Tr.	43,79	5,53

I.3 - [Bis(méthylthio)méthylène]-3 phényl-5 thiolannone-2 (préparée à partir de la phényl-5 thiolannone-2)

L'échantillon analysé est purifié par filtration sur alumine neutre (éluant : benzène-éther de pétrole).

Aiguilles jaune pâle (éthanol) F = 42° Rdt = 59%

Analyse - $C_{13}H_{14}OS_3$	Calc.%	C 55,28	H 4,99
	Tr.	55,44	4,84

I.4 - (Méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2 (préparée à partir de la (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2)

Ce produit ne peut pas être distillé. Par chromatographie sur alumine neutre de Woelm dans l'éther de pétrole on obtient une huile jaune, Rdt = 76%. Une fraction de cette huile est dissoute dans le méthanol à chaud. Elle précipite par refroidissement. On la décante et la sèche sous vide à la température ordinaire. L'analyse correspond à peu près à la formule attendue.

Analyse - $C_{14}H_{16}OS_3$	Calc.%	C 56,71	H 5,44
	Tr.	57,37	5,47
		57,37	5,59

I.5 - (Méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2 (préparée à partir de la (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2)

Cristaux jaune pâle (benzène-éther de pétrole). F = 63° Rdt = 48%

Analyse - $C_{14}H_{16}O_2S_3$	Calc.%	C 53,81	H 5,16
	Tr.	53,81	4,98
		53,80	5,03

I.6 - [Bis(méthylthio)méthylène]-3 thiényl-2:5-thiolannone-2 (préparée à partir de la thiényl-2:5-thiolannone-2).

Ce produit n'est pas distillable. Après chromatographie sur alumine neutre de Woelm, dans l'éther de pétrole, on obtient une huile jaune qui est dissoute dans du méthanol et portée à l'ébullition en présence de noir animal. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est séché sous vide à la température ordinaire.

Liquide huileux jaune. Rdt = 41%

Analyse - $C_{11}H_{12}OS_4$	Calc.%	C 45,80	H 4,19
	Tr.	45,75	4,32
		45,47	4,36

I.7 - [Bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2 (préparée à partir de la butyrolactone).

Liquide jaune orangé. $Eb_{0,1} = 141°$ Rdt = 75%

Analyse - $C_7H_{10}O_2S_2$	Calc.%	C 44,18	H 5,29
	Tr.	44,00	5,18
		44,38	5,09

I.8 - Méthyl-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2

Le produit de départ est la méthyl-5 oxolannone-2. On l'obtient en réduisant par le borohydrure de sodium une solution aqueuse de sel de sodium de l'acide lévulique. L'hydroxyacide libéré par acidification se lactonise spontanément. La méthyl-5 oxolannone-2 formée, très soluble dans l'eau, est extraite à l'éther dans un extracteur continu.

Liquide incolore. n_D^{20} : 1,4335 $Eb_{13} = 81°$ (9) Rdt = 67 à 82%

La méthyl-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2 est un liquide huileux jaune orangé.

$Eb_{0,15} = 130°$ Rdt = 65%

$Eb_{0,1} = 126°$

Analyse - $C_8H_{12}O_2S_2$	Calc.%	C 47,03	H 5,92
	Tr.	47,17	5,92

I.9 - (Méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2

Le produit de départ est la (méthyl-4 phényl)-5 oxolannone-2. On la prépare par réduction de l'acide (méthyl-4 phényl)-4 oxo-4 butanoïque par le borohydrure de sodium et lactonisation de l'hydroxyacide ainsi obtenu.

Gros cristaux blanc ivoire (benzène) F = 72° (50) Rdt = 94 %

La (méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2 purifiée par distillation est un liquide huileux jaune. L'analyse est en assez bon accord avec les valeurs attendues.

$Eb_{0,1} = 148°$ Rdt = 82%

Analyse - $C_{14}H_{16}O_2S_2$	Calc.%	C 59,96	H 5,75
	Tr.	59,13	5,46

I.10 - (Méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène] -3 oxolannone-2

Le produit de départ est la (méthoxy-4 phényl)-5 oxolannone-2. On la prépare en réduisant par le borohydrure de sodium l'acide (méthoxy-4 phényl)-4 oxo-4 butanoïque , l'hydroxyacide ainsi formé se lactonisant immédiatement en milieu acide.

Cristaux blancs (éther-éther de pétrole). F = 53-53,5° (64) Rdt = 26%

La (méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2 brute est un liquide huileux jaune. Après chromatographie sur alumine neutre (éluant : benzène éther de pétrole) on obtient un solide jaune très pâle cristallisé dans le méthanol.

F = 45,5-46,5° Rdt = 51%

Analyse - $C_{14}H_{16}O_3S_2$	Calc.%	C 56,72	H 5,44
	Tr.	56,56	5,10
		56,84	5,13

* *

*

II - ETHYLENEDITHIOMETHYLENE-3 THIOLANNONES-2 et ETHYLENEDITHIOMETHYLENE-3 OXOLANNONES-2

Ces dérivés sont obtenus comme les précédents. En fin de préparation on traite la suspension du dérivé sodé de la (dimercaptométhylène)-3 thiolannone-2 ou oxolannone-2 par du dibromoéthane (0,1 mol.g) au lieu d'utiliser l'iodure de méthyle (0,2 mol.g).

II.1 - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannone-2 (préparée à partir de la thiolannone-2)

C'est un solide purifié par filtration sur alumine (éluant : éther de pétrole - éther sulfurique).

Aiguilles jaunes (méthanol) F = 118° Rdt = 19%

Analyse - $C_7H_8OS_3$			
	Calc.%	C 41,14	H 3,94
	Tr.	41,09	3,83

II.2 - (Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 thiolannone-2 (préparée à partir de la méthyl-5 thiolannone-2)

Fines aiguilles jaune pâle (éther de pétrole) F = 86° Rdt = 12%

Analyse - $C_8H_{10}OS_3$			
	Calc.%	C 44,00	H 4,62
	Tr.	43,80	4,57

II.3 - (Ethylènedithiométhylène)-3 phényl-5 thiolannone-2 (préparée à partir de la phényl-5 thiolannone-2).

Le produit brut est purifié par filtration sur alumine neutre (éluant : éther de pétrole-éther sulfurique).

Cristaux jaune pâle (benzène-éther de pétrole) F = 148-149° Rdt = 27%

Analyse - $C_{13}H_{12}OS_3$			
	Calc.%	C 55,67	H 4,31
	Tr.	55,58	4,31
		55,38	4,24
		55,37	4,23

II.4 - (Ethylènedithiométhylène)-3 (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2 (préparée à partir de la (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Le produit brut est purifié par filtration sur alumine (éluant : éther sulfurique).

Cristaux jaune pâle (éthanol) F = 119-120° Rdt = 6%

Analyse - $C_{14}H_{14}OS_3$	Calc.%	C 57,10	H 4,79
	Tr.	57,26	4,76
		57,26	4,85

II.5 - (Ethylènedithiométhylène)-3 (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2 (préparée à partir de la (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Le produit brut est purifié par filtration sur alumine (éluant : éther sulfurique-benzène).

Cristaux jaune citron (benzène, acétone). F = 149-150° Rdt = 16%

Analyse - $C_{14}H_{14}O_2S_3$	Calc.%	C 54,16	H 4,54
	Tr.	54,00	4,44

II.6 - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiényl-2:5-thiolannone-2 (préparée à partir de la thiényl-2:5-thiolannone-2).

Aiguilles jaunes (méthanol) F = 123° Rdt = 5%

Analyse - $C_{11}H_{10}OS_4$	Calc.%	C 46,12	H 3,52
	Tr.	46,01	3,84
		46,00	3,88

II.7 - (Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 oxolannone-2 (préparée à partir de la méthyl-5 oxolannone-2).

Fines aiguilles blanches (éther de pétrole) F = 123° Rdt = 12%

Analyse - $C_8H_{10}O_2S_2$	Calc.%	C 47,50	H 4,98
	Tr.	47,37	4,86

* *

*

III - SULFURATION DES [BIS(METHYLTHIO)METHYLENE]-3 THIOLANNONES-2

Cette réaction conduit aux dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thiones-3.

Dans un ballon de 500 cm^3 , on porte à ébullition un mélange bien agité de 250 cm^3 de xylène sec et de 12 g de pentasulfure de phosphore pulvérisé. On ajoute goutte à goutte une solution de 4 g du composé à sulfurer dissous dans 50 cm^3 de xylène sec. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un

abondant dégagement d'hydrogène sulfuré; on modère le chauffage tout en maintenant le mélange réactionnel à l'ébullition. L'addition demande trente minutes environ, on poursuit le chauffage à reflux pendant quinze minutes. Après refroidissement, on décante la solution xylénique qui est devenue rouge foncé. Il reste dans le ballon un solide brun noir qui est extrait au xylène bouillant; les solutions xyléniques sont lavées à la soude diluée à 2%, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité, séchées sur sulfate de sodium anhydre.

Le produit de la réaction peut être isolé par évaporation des solvants sous pression réduite, puis cristallisation dans un solvant convenable. Il est cependant préférable de traiter la solution xylénique par une solution de chlorure mercurique dans l'acétone. Cette opération conduit à la précipitation du complexe d'addition de la dithiole-thione avec le chlorure mercurique qui est essoré et lavé à l'éther. On régénère la dithiole-1,2 thione-3 en décomposant le précipité précédent par une solution aqueuse de sulfure de sodium ou mieux d'iodure de potassium.

Les dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thiones-3 semblent en effet assez sensibles à l'action d'un milieu alcalin. Le composé organique libéré est extrait au benzène, la phase benzénique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et concentrée. On obtient des cristaux qui sont purifiés par filtration sur alumine, puis par cristallisation.

III.1 - Dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2)

Le produit brut est déposé sur une colonne d'alumine neutre préparée dans l'éther de pétrole, élué par l'éther de pétrole puis par un mélange éther sulfurique:30- éther de pétrole : 70. En tête du chromatogramme on isole la dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3.

Cristaux orangés (benzène) F = 138-139° Rdt = 15%

Analyse - $C_5H_4S_4$	Calc.%	C 31,22	H 2,10
	Tr.	31,37	2,15

Les fractions suivantes fournissent un composé de structure inconnue dont l'analyse correspond à la formule brute $C_7H_{10}S_5$.

Cristaux jaune orangé(méthanol) F = 108-109° Rdt = 1%

Analyse - $C_7H_{10}S_5$	Calc.%	C 33,03	H 3,96	S 63,00
	Tr.	33,14	3,93	62,84
		33,04	3,90	

Remarque - La sulfuration de la [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2 dans le xylène conduit également à la dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3.

Cristaux orangés (benzène) F = 138-139° Rdt = 3%

Analyse - $C_5H_4S_4$			
	Calc.%	C 31,22	H 2,10
	Tr.	31,40	2,17

III.2 - Méthyl-5 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la méthyl-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2).

Ce produit est purifié par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique, puis par filtration sur alumine (éluant : benzène).

Aiguilles oranges (éthanol) F = 96° Rdt = 28%

Analyse - $C_6H_6S_4$			
	Calc.%	C 34,92	H 2,93
	Tr.	35,07	2,76
		35,06	2,87

III.3 - Phényl-5 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la [bis(méthylthio)méthylène]-3 phényl-5 thiolannone-2).

Cette dithiolethione est purifiée par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique, puis par filtration sur alumine acide (éluant : benzène).

Fines aiguilles rouges (benzène) F = 116,5-117,5° Rdt = 9%

Analyse - $C_{11}H_8S_4$			
	Calc.%	C 49,21	H 3,00
	Tr.	49,02	2,86

III.4 - (Méthyl-4 phényl)-5 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la (méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2).

Cette dithiole thione est purifiée par deux chromatographies sur alumine neutre de Woelm (éluant : éther de pétrole : 80 - benzène : 20).

Cristaux rouge orangé (benzène) F = 89° Rdt = 21%

Analyse - $C_{12}H_{10}S_4$			
	Calc.%	C 51,02	H 3,57
	Tr.	51,23	3,63
		51,30	3,77

Remarque - Par sulfuration de la (méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2, on obtient le même composé.

Cristaux orange foncé (benzène) F = 88-89° Rdt = 6%

III.5 - (Méthoxy-4 phényl)-5 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la (méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannone-2).

Gros cristaux rouge orangé (benzène) F = 115,5-116,5° Rdt = 21%

Analyse - $C_{12}H_{10}OS_4$	Calc.%	C 48,29	H 3,37
	Tr.	48,41	3,47
		48,59	3,28

Remarque - Cette dithiole thione a également été obtenue par sulfuration de la (méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio)méthylène]-3 oxolannone-2.

Gros cristaux rouges (benzène) F = 115,5-116,5° Rdt = 18%

Analyse - $C_{12}H_{10}OS_4$	Calc.%	C 48,29	H 3,37
	Tr.	48,30	3,40

III.6 - Thiényl-2 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 (préparée à partir de la [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiényl-2:5 thiolannone-2).

Grosses aiguilles orange (benzène) F = 120,5° Rdt = 10%

Analyse - $C_8H_6S_6$	Calc.%	C 39,38	H 2,20
	Tr.	39,46	2,28

* *

*

IV - SULFURATION DES (ETHYLENEDITHIOMETHYLENE)-3 THIOLANNONES-2

La réaction est conduite comme avec les bis(méthylthio)méthylène -3 thiolannones-2. Elle fournit les (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannethiones-2.

IV.1 - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannethione-2 (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3 thiolannone-2).

Aiguilles carmin (benzène) F = 94,5° Rdt = 85%

Analyse - $C_7H_8S_4$			
	Calc.%	C 38,14	H 3,66
	Tr.	38,32	3,67
		38,43	3,68

IV.2 - (Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 thiolannethione-2 - (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 thiolannone-2).

Ce produit est purifié par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique.

Aiguilles rouges (benzène - éther de pétrole) F = 125,5-126,5° Rdt = 45%

Analyse - $C_8H_{10}S_4$			
	Calc.%	C 40,98	H 4,30
	Tr.	40,78	4,15
		41,22	4,12

IV.3 - (Ethylènedithiométhylène)-3 phényl-5 thiolannethione-2 (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3 phényl-5 thiolannone-2).

Cette dithiolactone est purifiée par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique puis chromatographiée sur alumine acide (éluant : benzène).

Grosses aiguilles rouges (acétone) F = 139° Rdt = 68%

Analyse - $C_{13}H_{12}S_4$				
	Calc.%	C 52,66	H 4,04	S 43,26
	Tr.	52,85	3,96	43,03
		52,91	4,00	

IV.4 - (Ethylènedithiométhylène)-3 (méthyl-4 phényl)-5 thiolannethione-2 (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3(méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2

Cristaux rouges (benzène) F = 147-148° Rdt = 44%

Analyse - $C_{14}H_{14}S_4$			
	Calc.%	C 54,15	H 4,54
	Tr.	54,29	4,55

IV.5 - (Ethylènedithiométhylène)-3 (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannethione-2 (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3 (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2).

Cristaux rouges (benzène) F = 168° Rdt = 51%

Analyse - $C_{14}H_{14}OS_4$				
	Calc.%	C 51,49	H 4,32	S 39,28
	Tr.	51,46	4,56	39,26
		51,70	4,49	

IV.6 - (Ethylènedithiométhylène)-3 thiényl-2:5-thiolannethione-2 - (préparée à partir de l'(éthylènedithiométhylène)-3 thiényl-2:5-thiolannone-2)

Cristaux carmin (benzène) F = 183° Rdt = 35%

Analyse - $C_{11}H_{10}S_5$			
	Calc.%	C 43,67	H 3,33
	Tr.	43,47	3,40

* *
*

V - DIHYDRO-4,6 THIENO [3,4-c] DITHIOLE-1,2 THIONE-3

V.1 - Ethoxycarbonyl-5 thia-3 pentanoate d'éthyle (82)

Les produits de départ sont l'acrylate d'éthyle (produit commercial, distillé $Eb_{20} = 22,5°$) et le mercaptoacétate d'éthyle obtenu par estérification de l'acide mercaptoacétique dont un échantillon nous a été aimablement procuré par la Société CHIMEX. L'estérification est réalisée selon une technique décrite par B.R.BAKER, M.V.QUERRY et S.BERNSTEIN (6):

Un mélange de 200 g d'acide mercaptoacétique, 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré, 180 cm^3 de chloroforme et 250 cm^3 d'éthanol est chauffé à reflux pendant treize heures dans un appareil de SOXHLET, la cartouche de l'extracteur étant garnie de sulfate de magnésium anhydre. Le mélange réactionnel lavé à l'eau, est concentré, puis distillé sous vide. Le mercaptoacétate d'éthyle est un liquide incolore. $Eb_{14} = 57°$ Rdt = 52 à 67%.

Condensation de l'acrylate d'éthyle et du mercaptoacétate d'éthyle

On ajoute en une heure et à une température de 40-50°, 231 g d'acrylate d'éthyle à un mélange bien agité de 272 g de mercaptoacétate d'éthyle et de 2,3 cm^3 de pipéridine. Au cours de l'addition, on introduit, par petites portions 4,6 cm^3 de pipéridine. Après lavage à l'eau et séchage, le produit de la réaction est distillé. On obtient un liquide incolore $n_D^{22} = 1,4635$ $Eb_{0,4} = 106°$ Rdt = 93%.

V.2 - Ethoxycarbonyl-4 thiolannone-3 - (82)

A une suspension agitée d'éthylate de sodium (85 g, préparée selon (75)) dans le toluène sec (3,5 l) et portée à 80°, on ajoute rapidement 110 g d'éthoxycarbonyl-5 thia-3 pentanoate d'éthyle. Il se forme un précipité blanc; le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant une heure. On ajoute de nouveau 110 g d'ester en 30 minutes, le chauffage est alors augmenté de façon à distiller en quatre heures à peu près 200 cm^3 du mélange toluène-éthanol. Après refroidissement, le mélange réactionnel est acidifié par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther. Par distillation on isole une huile incolore $n_D^{22} = 1,5090$ $Eb_{0,9} = 96°$ Rdt = 41%

Le produit obtenu est caractérisé par sa semicarbazone (61).

Aiguilles blanches (éthanol)	F = 174-176°		Rdt quantitatif	
Analyse - $C_8H_{13}O_3N_3S$	Calc.%	C 41,54	H 5,67	N 18,17
	Tr.	41,38	5,73	18,18

V.3 - Dihydro-4,6 thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thione-3 -

L'éthoxycarbonyl-4 thiolannone-3 est traité par le pentasulfure de phosphore dans le xylène. Le chauffage est prolongé pendant une heure. La solution xylénique obtenue est traitée selon le mode habituel, puis le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est chromatographié sur alumine neutre (éluant : benzène). On obtient des cristaux brun violet (benzène) F = 138° Rdt = 18%

Analyse - $C_5H_4S_4$	Calc.%	C 31,22	H 2,09	S 66,68
	Tr.	31,32	2,06	66,89

* *
*

VI - THIENO [3,2-c] DITHIOLE-1,2 THIONE-3

VI.1 - Ethoxycarbonyl-2 thiolannone-3 -

110 g d'éthoxycarbonyl-5 thia-3 pentanoate d'éthyle (V_4) sont ajoutés à froid, en une demi-heure, à une suspension d'éthylate de sodium (51 g). Pendant l'addition du diester, l'éther reste en ébullition, la réaction étant exothermique et il se forme un précipité blanc abondant. Après cinq heures d'agitation et une nuit de repos, le mélange pâteux blanc est décomposé par l'acide acétique. L'éthoxycarbonyl-2 thiolannone-3 est un liquide incolore $n_D^{18} = 1,5040$ $Eb_{0,3} = 85-86°$ Rdt = 87%.

On en prépare la semicarbazone (82).

Aiguilles blanches (méthanol) F = 169-176°

Analyse - $C_8H_{13}O_3N_3S$	Calc.%	C 41,54	H 5,67	N 18,17
	Tr.	41,43	5,67	18,01
				17,82

VI.2 - Thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3 -

On chauffe pendant une heure à reflux un mélange de 45 g de pentasulfure de phosphore, 15 g d'éthoxycarbonyl-2 thiolannone-3 et de 300 cm^3 de pyridine (69) puis on verse le mélange chaud dans 400 cm^3 d'eau. Le tout est extrait au benzène et la couche benzénique est lavée à l'eau chlorhydrique à 5%, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après évaporation du solvant sous vide, et chromatographie sur alumine (éluant : benzène), on recueille des cristaux roux (benzène - éther de pétrole) F = 127° Rdt = 5 %

Analyse - $C_5H_2S_4$	Calc.%	C 31,55	H 1,06	
		31,55	1,33	

* *

*

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons obtenu quelques thiolannones-2 par hydrosulfuration sous pression et à chaud d'acides γ-cétoniques. L'hydrogène sulfuré réagit à froid avec les esters éthyliques des mêmes acides pour donner des éthoxy-2 thiophènes.

Nous avons étudié la condensation du sulfure de carbone et des thiolannones-2 en présence d'amylate tertiaire de sodium. Cette réaction conduit aux dérivés sodés des (dimercaptométhylène)-3 thiolannones-2. Par méthylation de ces derniers on passe aux [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannones-2 et par action du dibromoéthane aux (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2. La sulfuration de ces deux séries de composés conduit respectivement aux dihydro-4,5 thiéno[2,3-c]dithiole-1,2 thiones-3 et aux (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannethiones-2.

* *
*

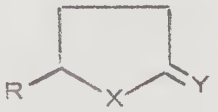
ANNEXE

Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21, muni d'un prisme en chlorure de sodium. Les échantillons cristallisés sont dispersés dans le bromure de potassium et le mélange obtenu comprimé à la presse. Les substances liquides sont placées entre deux lames de chlorure de sodium.

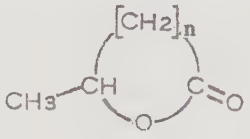
Nous avons surtout étudié la position de la vibration de valence du carbonyle pour divers composés isolés au cours de ce travail.

1. Lactones et thiolactones



1.1 Oxolannones-2 (X = Y = O)

WHIFFEN et THOMPSON (79) proposent, pour les γ-lactones saturées, l'intervalle d'absorption 1800-1740 cm^{-1}. RICHARDS et THOMPSON (54) publient pour quatre γ-lactones le même nombre d'ondes 1740 cm^{-1}. Les travaux de R.S.RASMUSSEN et R.R.BRATTAIN (53), confirmés par ceux de J.F.GROVE et H.A.WILLIS (28) et concernant les lactones :

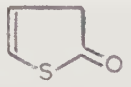
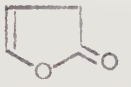
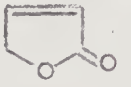


sont résumés dans le tableau suivant :

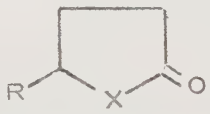
n / νCO	1	2	3	ester normal
Rasmussen	1818	1770	1739	1750-1735
Grove		1770	1740	

1.2 - Thiolannones-2 (X = S, Y = 0)

On ne relève pas dans la littérature de résultat concernant l'absorption infrarouge de tels composés. Seuls C.D.HURD et K.L.KREUZ (34) publient le spectre de la thiolène-4 one-2 que nous comparons à ceux de l'homologue oxygéné et de son isomère. (Travaux de J.F.GROVE et H.A.WILLIS, puis de W.BRUGEL, K.DURY, G.STENGEL et H.SUTER (28, 12).

νCO			
Hurd	1667		
Grove		1800	1750
Brugel		1790	1750

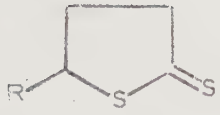
1.3 - Nos résultats



Dans le tableau suivant nous comparons les nombres d'ondes relatifs aux vibrations de valence du carbonyle des oxolannones-2 et thiolannones-2.

R	X = O	X = S	$\Delta\nu$
H	1770	1710	60
Méthyle	1765	1710	55
Phényle		1710	
Méthyl-4 phényle	1765	1700	65
Méthoxy-4 phényle	1765	1705	60
Chloro-4 phényle		1710	
Thiényle-2		1710	
Naphtyle-1		1715	

Thiolannethiones-2



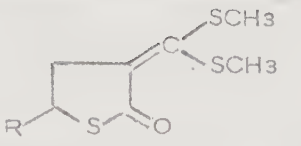
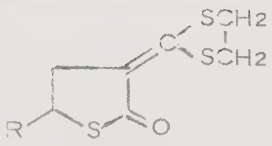
La bande d'absorption située vers 1700 cm^{-1} et correspondant au carbonyle des thiolannones-2 a totalement disparu. Plusieurs raies intenses se répètent dans les spectres des composés isolés en particulier vers 1315, 1210 et 1140 cm^{-1}. En partant de la valeur moyenne de 1710 cm^{-1}, qui d'après le paragraphe précédent est attribuée au carbonyle des thiolannones-2 et en admettant que le rapport $\frac{\nu CO}{\nu CS}$ des nombres d'ondes caractérisant un carbonyle et un thiocarbonyle homologues soit compris entre 1,3 et 1,5, on voit que l'une ou l'autre de ces trois raies peut être affectée au thiocarbonyle des thiolannones-2.

$\frac{\nu CO}{\nu CS}$	1,3	1,414	1,5
νCS Calculé	1315	1208	1140

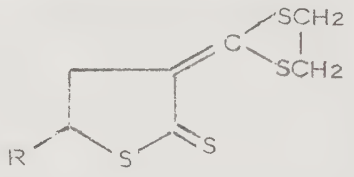
R	Nombres d'ondes trouvés		
H	1300	1228	1140
Méthyle	1305	1218	1143
Phényle	1295	1200	1143
Méthyl-4 phényle	1295	1198	1140
Méthoxy-4 phényle	1305	1200	1145
Chloro-4 phényle	1300	1195	1145

2.- [Bis(méthylthio)méthylène]-3 et (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2

A. THUILLIER a étudié les α dimercaptométhylène-cyclanones et montré qu'elles absorbent dans un intervalle de nombres d'ondes compris entre 1691 et 1693 cm^{-1}. Nous trouvons dans les spectres des [bis(méthylthio)méthylène]-3 thiolannones-2 une raie située dans la région 1643-1665 cm^{-1} que nous attribuons au groupement carbonyle thiolactonique. On trouve vers 1620-1635 cm^{-1} une raie analogue dans les spectres des (éthylènedithiométhylène)-3 thiolannones-2.

R			$\Delta\nu$
H	1643	1635	8
Méthyle	1665	1632	32
Phényle	1660	1620	40
Méthyl-4 phényle	1665	1620	45
Méthoxy-4 phényle	1645	1635	10
Chloro-4 phényle		1620	
Thiényle-2	1665	1625	40

3.- <u>Ethylènedithiométhylène-3 thiolannethiones-2</u>



Le carbonyle des éthylènedithiométhylène-3 thiolannones-2 absorbe vers 1630 cm^{-1}. On attend donc pour les éthylènedithiométhylène-3 thiolannethiones-2 une bande due au thiocarbonyle et située entre 1090 cm^{-1} $\left[\frac{\nu CO}{\nu CS} = 1,5\right]$ et 1250 cm^{-1} $\left[\frac{\nu CO}{\nu CS} = 1,3\right]$

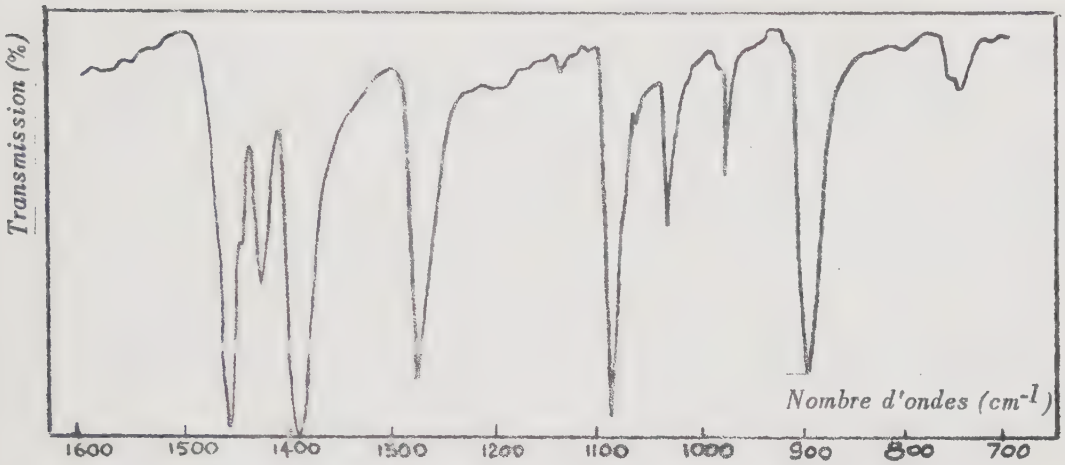
Les spectres de ces composés comportent effectivement une bande d'absorption située vers 1250 cm^{-1} qui peut être attribuée au thiocarbonyle. Ceci fixe à 1,3 la valeur du rapport $\frac{\nu CO}{\nu CS}$ pour le couple éthylènedithiométhylène-3 thiolannones-2 et thiolannethiones-2.

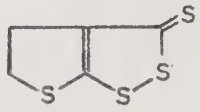
R	ν CS
H	1253
Méthyle	1250
Phényle	1250
Méthyl-4 phényle	1255
Méthoxy-4 phényle	1260
Thiényle-2	1255

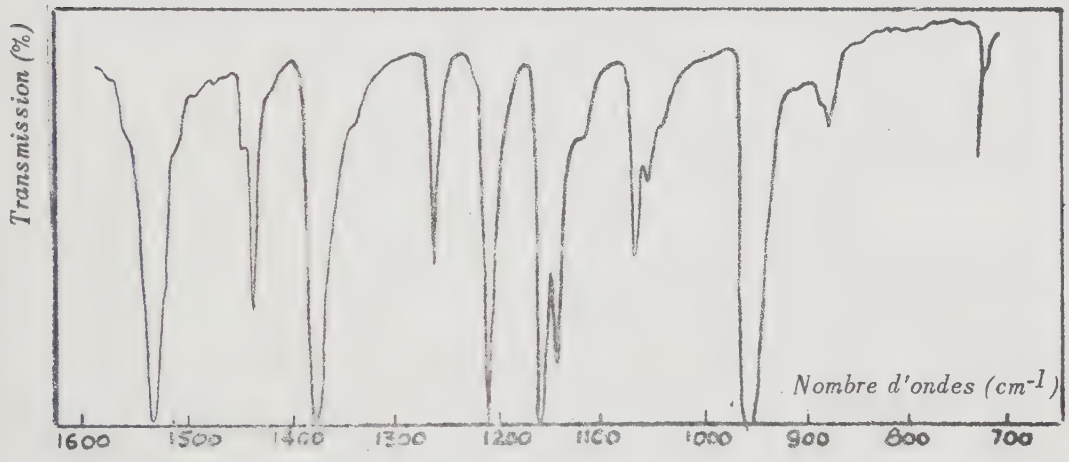
En admettant la même valeur pour le couple thiolannones-2 thiolannethiones-2, nous sommes amené à situer vers 1300 cm^{-1} l'absorption due au thiocarbonyle des thiolactones étudiées au paragraphe 1-3.

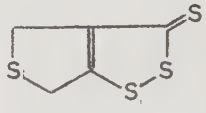
4. - Dithiole-1,2 thiones-3.

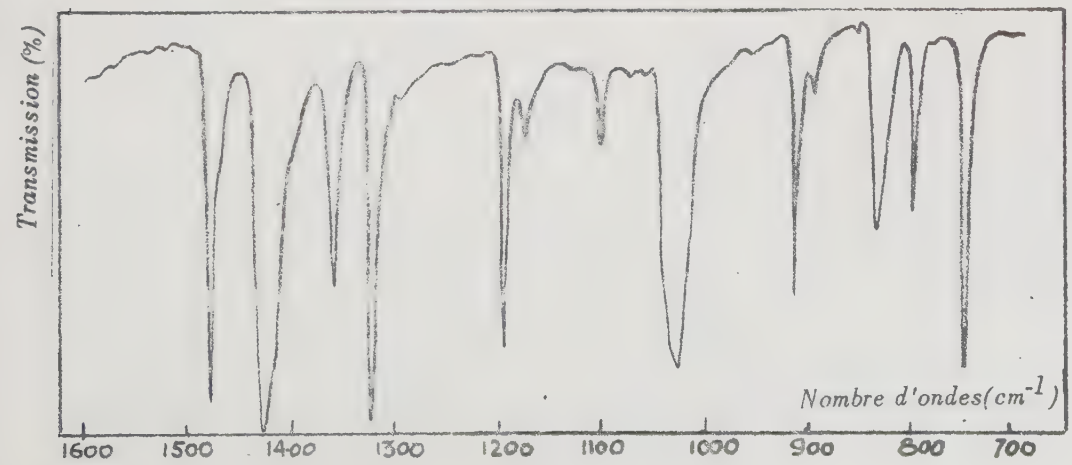
Nous reproduisons ici les spectres de trois thiéno dithiole-1,2 thiones-3

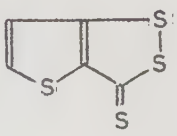












BIBLIOGRAPHIE

1 - H.ADKINS, E.E.BURGOYNE - J.Amer.Chem.Soc. 1949, 71, 3528

2 - C.ARETOS - Thèse, CAEN 1958

3 - A.W.D.AVISON, F.BERGEL, H.COHEN et J.W.HAWORTH - Nature 1944, 154, 459

4 - A.W.D.AVISON, F.BERGEL et J.W.HAWORTH - Brevet américain n° 2.399.974, 7 mai 1946

5 - A.W.D.AVISON et A.L.MORRISON - J.Chem.Soc. 1950, 1473

6 - B.R.BAKER, M.V.QUERRY, S.BERNSTEIN, S.R.SAFIR et Y.SUBRAROW - J.Org.Chem.1947, 12, 171

7 - E.de BARRY BARNETT et F.G.SANDERS - J.Chem.Soc. 1933, 434

8 - BEILTEINS handbuch der Organischen Chemie, Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan 1942, 9, 539 et 9 I, 211

9 - Id. 17, 235, 17 I , 131 et 17 II, 288

10 - L.J.BELLAMY - The infrared spectra of complex molecules, 2^{d} Edition, Methuen and Co L^{td}, London, 1958, 178

11 - W.BORSCHE et H.SAUERNHEIMER - Ber. 1914, 47, 1646

12 - W.BRUGEL, K.DURY, G.STENGEL et H.SUTER - Angew. Chem., 1956, 68, 440-441

13 - E.BUCHMAN et H.COHEN - J.Amer.Chem.Soc. 1944, 66, 847

14 - NG.PH.BUU HOI, P.CAGNIANT, NG.HOAN et NG.H.KHOI - J.Org.Chem. 1950, 15, 950-956

15 - P.CAGNIANT et Mme P.CAGNIANT - Bull.Soc.Chim. 1953, 62-69

16 - J.M.CONIA - Bull.Soc.Chim. 1950, 537

17 - J.M.CONIA - Thèse, PARIS 1950

18 - N.L.DRAKE, W.C.Mc VEY - J.Org.Chem. 1939, 4, 464-471

19 - E.K.ELLINGBOE - Org.Synth., 1951, 31, 105

20 - R.M.EVANS, L.N.OWEN - J.Chem.Soc. 1949, 244-248

21 - M.W.FARLOW, W.A.LAZIER et F.K.SIGNAIGO - Ind.Engng.Chem. 1950, 42, 2547

22 - M.W.FARLOW et F.K.SIGNAIGO - Brevet américain n° 2.402.613, 25 juin 1946

23 - L.F.FIESER et M.A.PETERS - J.Amer.Chem.Soc., 1932, 54, 4350

24 - L.F.FIESER et R.G.KENNELY - J.Amer.Chem.Soc. 1935, 57, 1611

25 - K.FRIES et H.MENGEL - Ber.1912, 45 B, 3409

26 - W.GEILMANN et H.BODE - Z.Anal.Chem. 1950, 130, 222

27 - GROTE, KEHRER et TOLLENS - Ann.Chem. 206, 220

28 - J.F.GROVE et H.A.WILLIS - J.Chem.Soc. 1951, 877

29 - H.D.HARTOUGH - Thiophene and its derivatives, 1st Edition, Interscience Publishers Inc., New York 1952, 107-108

30 - K.HEINTZ - Brevet Allemand n°859.456, 15 décembre 1952

31 - B.HOLMBERG et E.SCHJANBERG - Ark. Chemi. 1940, 14 A n°7, 1-22

32 - H.E.HOLMQUIST et J.E.CARNAHAN - J.Org.Chem. 1960, 25, 2240

33 - E.C.HORNING et D.B.REISNER - J.Amer.Chem.Soc. 1949, 71, 1036

34 - C.D.HURD et K.L.KREUZ - J.Amer.Chem.Soc. 1950, 72, 5543

35 - KARRER et SCHMID - Helv.Chim.Acta 1944, 27, 116

36 - C.KELBER - Ber. 1910, 43, 1252

37 - C.KELBER et A.SCHWARZ - Ber. 1911, 44, 1693

38 - C.KELBER et A.SCHWARZ - Ber. 1912, 45, 137

39 - F.KORTE et H.CHRISTOPH - Ber. 1961, 94, 1966

40 - F.KORTE et K.H.LOHMER - Ber. 1958, 91, 1397-1403

41 - P.LALET - Thèse CAEN 1961

42 - W.A.LAZIER et F.K.SIGNAIGO - Brevet américain n° 2.402.639, 25 juin 1946

43 - P.A.LEVENE et T.MORI - J.Biol.Chem. 1928, 78, 1-22

44 - R.MEYER et TOGEL - Ann.Chem. 347, 88

45 - S.K.MITRA - J.Indian Chem.Soc. 1933, 10, 71

46 - S.K.MITRA - J.Indian Chem.Soc. 1938, 15, 34

47 - S.MITRA, N.K.CHAKRABARTY et S.K.MITRA - J.Chem.Soc. 1939,1116

48 - E.E.MOORE et M.B.MOORE - J.Amer.Chem.Soc. 1946, 68, 910

49 - R.MOZINGO, S.A.HARRIS, D.E.WOLF, C.E.HOFFHINE, N.R.EASTON et K.FOLKERS - J.Amer. Chem.Soc. 1945, 67, 2092

50 - A.PERNOT et A.WILLEMART - Bull.Soc.Chim. 1953, 321-323

51 - A.PFISTER - Thèse CAEN 1961

52 - P.RAOUL - Communication personnelle

53 - R.S.RASMUSSEN et R.R.BRATTAIN - J.Amer.Chem.Soc. 1949, 71, 1076

54 - RICHARDS et THOMPSON - C.P.S.Reports 442, 511

55 - H.RUPE et A.STEINBACH - Ber. 1911, 44, 584

56 - E.SCHJANBERG - Ber. 1941, 74 B, 1751-1759

57 - E.SCHJANBERG - Ber. 1942, 75 B, 468-482

58 - E.SCHJANBERG - Svensk kem.Tidskr 1941, 53, 282-287

59 - R.L.SHRINER, R.C.FUSON et D.Y.CURTIN - The systematic Identification of organic compounds, 4e Edition, John Wiley and Sons, New York, 200

60 - Id. 202

61 - Id. 218

62 - S.SKRAUP et E.SCHWAMBERGER - Ann.Chem.1928, 462, 135

63 - H.R.SNYDER et W.ALEXANDER - J.Amer.Chem.Soc. 1948, 70, 217-218

64 - M.D.SOFFER et M.C.HUNT - J.Amer.Chem.Soc. 1945, 67, 692-693

65 - L.F.SOMERVILLE et C.F.H.ALLEN - Org. Synth. 5ème Edition, 1948, Coll.Vol.II, 81

66 - C.M.STEVENS et D.S.TARBELL - J.Org.Chem. 1954, 19, 1996-2003

67 - A.TARTTER - Brevet Allemand n° 803.356, 2 avril 1951

68 - D.G.THOMAS et A.H.NATHAN - J.Amer.Chem.Soc. 1948, 70, 331

69 - A. THUILLIER - Thèse CAEN 1961

70 - A. THUILLIER et J.VIALLE - Bull.Soc.Chim. 1959, 1398

71 - J.J.TRIVEDI et K.S.NARGUND - J.Univ.Bombay 1941, 10, Pt 3, 102-105

72 - H.TSCHAMLER et H.VOETTER - Monatsh Chem. 1952, 83, 302

73 - A.I.VOGEL - A textbook of practical organic chemistry, 3ème Edition, Longmans London 1956, 191-192

74 - Id. 464-465

75 - Id. 863

76 - M.WEATHERALL - J.Pharm.Pharmacol. 1949, 1, 576-592

77 - J.A.C.WEATHERALL et M.WEATHERALL - Brit.J.Pharmacol 1949, 4, 260-273

78 - F.WEIGERT - Ber. 1901, 34, 3386-3405

79 - D.H.WHIFFEN et H.W.THOMPSON - J.Chem.Soc. 1946, 1005

80 - E.V.WHITEHEAD, R.A.DEAN et F.A.FIDLER - J.Amer.Chem.Soc. 1951, 73, 3634

81 - WILLGERODT et HAMBRECHT - J.Prakt.Chem. [2] 81, 81

82 - R.B.WOODWARD et R.H.EASTMAN - J.Amer.Chem.Soc. 1946, 68, 2232

83 - R.B.WOODWARD et R.H.EASTMAN - J.Amer.Chem.Soc. 1944, 66, 849

84 - Y.K.YUREV, E.G.VENDEL'SHTEIN et L.ZINOV'EVA - Zh.obshch. Khim. [J.Gen.Chem. (URSS)] 1952, 22, 509-513 et 573-575.

INDEX

		page
C_4H_6OS	Thiolannone-2	7, 8, 9
$C_4H_6S_2$	Thiolannethione-2	18
$C_5H_2S_4$	Thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3	39
$C_5H_4S_4$	Dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	33
$C_5H_4S_4$	Dihydro-4,6 thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thione-3	38
C_5H_8OS	Méthyl-5 thiolannone-2	11
$C_5H_8OS_2$	Mercapto-5 méthyl-5 thiolannone-2	20
$C_5H_8S_2$	Méthyl-5 thiolannethione-2	18
$C_6H_6S_4$	Méthyl-5 dihydro-4,5 thiéno [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	34
$C_7H_8OS_3$	(Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannone-2	31
$C_7H_8S_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 thiolannethione-2	36
$C_7H_{10}OS_3$	[bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannone-2	28
$C_7H_{10}O_2S_2$	[bis(méthylthio) méthylène]-3 oxolannone-2	29
$C_7H_{10}O_2S_3$	Acétylbithio-5 méthyl-5 thiolannone-2	21
$C_7H_{10}S_5$	Structure inconnue (sulfuration de la [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannone-2)	33
$C_8H_8OS_2$	Thiényl-2;5-thiolannone-2	16

$C_8H_{10}OS_3$	(Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 thiolannone-2	31
$C_8H_{10}O_2S_2$	(Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 oxolannone-2	32
$C_8H_{10}S_2$	Thiényl-2:2-thiolanne	16
$C_8H_{10}S_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 méthyl-5 thiolannethione-2	36
$C_8H_{12}OS_3$	Méthyl-5 [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannone-2	28
$C_8H_{12}O_2S_2$	Méthyl-5[bis(méthylthio) méthylène]-3 oxolannone-2	29
$C_9H_6S_5$	Thiényl-5 dihydro-4,5 thiéno[2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	35
$C_{10}H_9ClOS$	(Chloro-4 phényl)-5 thiolannone-2	13
$C_{10}H_9ClS_2$	(Chloro-4 phényl)-5 thiolannethione-2	19
$C_{10}H_{10}OS$	Phényl-5 thiolannone-2	12
$C_{10}H_{10}S_2$	Phényl-5 thiolannethione-2	18
$C_{10}H_{11}ClS$	(Chloro-4 phényl)-2 thiolanne	13
$C_{10}H_{11}Cl_3HgS$	(Chloro-4 phényl)-2 thiolanne, $HgCl_2$	13
$C_{10}H_{12}S$	Phényl-2 thiolanne	12
$C_{11}H_8S_4$	Phényl-5 dihydro-4,5 thiéno[2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	34
$C_{11}H_{10}OS_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 thiényl-2:5-thiolannone-2	32
$C_{11}H_{10}S_5$	(Ethylènedithiométhylène)-3 thiényl-2:5-thiolannethione-2	37
$C_{11}H_{12}OS$	(Méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2	14
$C_{11}H_{12}OS_2$	(Méthoxy-4 phényl)-5 thiolannethione-2	19

$C_{11}H_{12}OS_4$	[bis(méthylthio) méthylène]-3 thiényl-2:5-thiolannone-2	29
$C_{11}H_{12}O_2S$	(Méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2	15
$C_{11}H_{12}S_2$	(Méthyl-4 phényl)-5 thiolannethione-2	19
$C_{11}H_{14}Cl_2HgS$	(Méthyl-4 phényl)-2 thiolanne, $HgCl_2$	14
$C_{11}H_{14}OS$	(Méthoxy-4 phényl)-2 thiolanne	15
$C_{11}H_{14}S$	(Méthyl-4 phényl)-2 thiolanne	14
$C_{12}H_{10}OS_4$	(Méthoxy-4 phényl)-5 dihydro-4,5 thiéno[2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	35
$C_{12}H_{10}S_4$	(Méthyl-4 phényl)-5 dihydro-4,5 thiéno[2,3-c] dithiole-1,2 thione-3	34
$C_{12}H_{11}ClOS$	(Chloro-4 phényl)-5 éthoxy-2 thiophène	22
$C_{12}H_{12}OS$	Ethoxy-2 phényl-5 thiophène	21
$C_{12}H_{13}ClO_3$	(Chloro-4 phényl)-4 oxo-4 butanoate d'éthyle	22
$C_{13}H_{12}OS_3$	(Ethylènedithiométhylène)-3 phényl-5 thiolannone-2	31
$C_{13}H_{12}S_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 phényl-5 thiolannethione-2	36
$C_{13}H_{14}OS$	Ethoxy-2 (méthyl-4 phényl)-5 thiophène	23
$C_{13}H_{14}OS_3$	[bis(méthylthio) méthylène]-3 phényl-5 thiolannone-2	28
$C_{13}H_{14}O_2S$	Ethoxy-2 (méthoxy-4 phényl)-5 thiophène	23
$C_{14}H_{12}OS$	Naphtyl-1:5-thiolannone-2	17
$C_{14}H_{14}OS_3$	(Ethylènedithiométhylène)-3 (méthyl-4 phényl)-5 thiolannone-2	31
$C_{14}H_{14}OS_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 (méthoxy-4 phényl)-5 thiolannethione-2	36

$C_{14}H_{14}O_2S_3$	(Ethylènedithiométhylène)-3 méthoxy-4 phényl)-5 thiolannone-2	32
$C_{14}H_{14}S$	Naphtyl-1:2-thiolanne	17
$C_{14}H_{14}S_4$	(Ethylènedithiométhylène)-3 (méthyl-4 phényl)-5 thiolanne — thione-2	36
$C_{14}H_{16}OS_3$	(Méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannone-2	28
$C_{14}H_{16}O_2S_2$	(Méthyl-4 phényl)-5 [bis(méthylthio) méthylène]-3 oxolannone-2	30
$C_{14}H_{16}O_2S_3$	(Méthoxy-4 phényl)-5 [bis(méthylthio) méthylène]-3 thiolannone-2	29
$C_{14}H_{16}O_3S_2$	(Méthoxy-4 phényl)-5 bis(méthylthio)méthylène -3 oxolannone-2	30
$C_{16}H_{14}OS$	Ethoxy-2 naphtyl-1:5-thiophène	23
$C_{16}H_{20}N_2O_2S_2$	(Thiényl-2)-4 butanoate de S-benzyl thio-urium	16
$C_{17}H_{13}ClN_3O_7S$	Picrate de (chloro-4 phényl)-2 méthyl-1 thionia-1 cyclopentane	13
$C_{18}H_{19}N_3O_7S$	Picrate de benzyl-1 méthyl-2 thionia-1 cyclopentane	11
$C_{18}H_{21}ClN_2O_2S$	(Chloro-4 phényl)-4 butanoate de S-benzyl thio-urium	14
$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	Phényl-4 butanoate de S-benzyl thio-urium	12
$C_{19}H_{24}N_2O_2S$	(Méthyl-4 phényl)-4 butanoate de S-benzyl thio-urium	15

VU
Le Président du Jury

N. LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE